



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

“Evaluación de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio (RCE) para la deposición de níquel y cobalto en licores simulados del lixiviado de baterías secundarias de desecho”

Que para obtener el grado de Maestra en Ingeniería de Procesos

presenta

I.Q. Elayne Rosas Grajeda

Directores de tesis:

**Dra. Rosa María Luna Sánchez*

**Dr. Jorge G. Vázquez Arenas*

Departamento de Energía, UAM-A

*Departamento de Electroquímica
Aplicada, UAM-I*



Abril 2017

Agradecimientos

Cuando inicie este trabajo, tuve muchas dudas en cuanto si sería capaz de realizarlo o de estar a la altura como una estudiante de posgrado; pero paso el tiempo y entendí que solo es una etapa más que tenía que pasar para alcanzar mis metas, pero esto no lo he hecho sola, pues las personas con las que he convivido han sido una parte fundamental durante mi desarrollo, es por esta razón que quiero agradecer a todas aquellas que me apoyaron desde el inicio y el fin de este trabajo.

En primer lugar estas tu mamá Verónica Grajeda Morales, que has servido como ejemplo y me has enseñado durante toda mi vida que no puedes esperar a que las cosas buenas sucedan si no haces algo para conseguirlo, que el tiempo es valioso y este no regresa, que las cosas de la vida se deben disfrutar al máximo. Te agradezco tu apoyo incondicional y tu disposición para conmigo; este trabajo es dedicado a ti.

A la Dra. Rosa María Luna Sánchez, por su apoyo y comprensión durante toda esta etapa, su asesoría y ejemplo inspiraron el que se realizara este trabajo. Le agradezco de gran manera la oportunidad que me dio para trabajar con usted, créame que la aprecio mucho y estoy sumamente agradecida.

Al Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas, por su apoyo durante esta etapa de aprendizaje, su apoyo y paciencia lograron que yo pudiera terminar con este trabajo. Muchas gracias.

Al comité de estudios del Posgrado en Ingeniería de Procesos a todos ustedes que nos brindaron las herramientas y una visualización más allá para la comprensión de temas que no manejábamos, a saber “destrozar y discutir” trabajos de otras índoles para poder comprender con los conocimientos básicos que teníamos.

A todos aquellos del departamento de electroquímica aplicada de la UAM-I, su apoyo, risas, explicaciones de temas que aún no manejaba, el estrés de que los equipos no funcionaran, y demás cosas que hicieron que la realización de la parte experimental fuera más amena y divertida. Les agradezco de corazón que me integraran en su grupo social y estoy hablando de ustedes Paquito, Richard y Pelusa gracias.

Rogelio, tú también eres parte fundamental para que terminara esta investigación te agradezco mucho el que me apoyaras y estuvieras pendiente de mí pues aunque yo dudaba de mi capacidad, tu nunca lo hiciste y siempre demostraste que yo podía lograr lo que quisiera. Gracias por todo .

Mi familia y mi papá, ustedes también tuvieron influencia en mí y lograron que me esforzara más para alcanzar los objetivos que me había planteado.

Finalmente también agradezco a Conacyt por financiación que brindo por medio de la beca 350690.

Contenido

1. Resumen	1
2. Antecedentes.....	2
<i>2.1 Baterías y su disposición ambiental.....</i>	<i>2</i>
<i>2.2 Baterías.....</i>	<i>3</i>
<i>2.3 Procesos Pirometalúrgicos e Hidrometalúrgicos.....</i>	<i>4</i>
<i>2.4 Procesos Electroquímicos.....</i>	<i>6</i>
<i>2.5 Electrodepósito.....</i>	<i>8</i>
<i>2.6 Ecuaciones Fundamentales.....</i>	<i>9</i>
<i>2.7 Ecuación de Butler-Volmer.....</i>	<i>10</i>
<i>2.8 Reactor Electroquímico de Cilindro Rotatorio (RCE).....</i>	<i>11</i>
<i>2.9 Uso del RCE en la obtención de metales.....</i>	<i>13</i>
<i>2.10 Mecanismo de Reacción en un RCE.....</i>	<i>15</i>
<i>2.11 Ecuaciones que rigen al RCE.....</i>	<i>15</i>
3. Hipótesis	17
4. Objetivos	17
<i>4.1 Objetivo General.....</i>	<i>17</i>
<i>4.2 Objetivos Específicos.....</i>	<i>17</i>

5. Metodología.....	18
<i>5.1 Estudios a nivel de microelectrólisis.....</i>	<i>18</i>
<i>5.2 Estudio a nivel Macroelectrolisis.....</i>	<i>20</i>
6. Resultados.....	22
<i>6.1 Microelectrólisis.....</i>	<i>22</i>
<i>6.2 Voltamperometría y cronoamperometría para las soluciones sintéticas y el modelo matemático.....</i>	<i>22</i>
<i>6.3 Modelamiento del sistema a nivel microelectrólisis.....</i>	<i>33</i>
<i>6.3.1 Desarrollo de las contribuciones de transporte.....</i>	<i>37</i>
<i>6.4 Microelectrólisis para establecer variables en el reactor RCE.....</i>	<i>43</i>
<i>6.5 Macroelectrólisis.....</i>	<i>47</i>
7. Conclusiones.....	54
8. Bibliografía.....	56
9. Apéndice	64

Nomenclatura

Nomenclatura con letras latinas

DSA	Ánodo Dimensionalmente estable (Dimensional Stable Anode)
Cd	Cadmio
Co	Cobalto
C	Concentración
C_X	Concentración de la especie x
C_a	Concentración de la especie oxidada
C_c	Concentración de la especie reducida
C_a^∞	Concentración de la especie oxidada en la solución
C_c^∞	Concentración de la especie reducida en la solución
C_a^σ	Concentración de la especie oxidada en la superficie
C_c^σ	Concentración de la especie reducida en la superficie
D_x	Constante de difusión
F	Constante de Faraday
R	Constante universal de Gas Ideal
\vec{k}	Constante de velocidad cinética
k_a	Constante de velocidad cinética anódica
I_a	Corriente anódica
I_c	Corriente catódica
J_L	Densidad de corriente límite
d	Diámetro del cilindro
NHE	Electrodo normal de hidrógeno (Normal Hydrogen Electrode)
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno (Standar Hydrogen Electrode)
N	Flux
M	Metal

Ni	Níquel
n	Número de electrones transferidos
Ox	Oxidación
E_e	Potencial de equilibrio
E^0	Potencial estándar redox
HER	Reacción de evolución de hidrógeno (Hydrogen Evolution Reaction)
Red	Reducción
T	Temperatura
U	Velocidad periférica del electrodo de cilindro rotatorio

Nomenclatura con letras griegas

δ	Capa límite
α	Coeficiente de transferencia de carga (0 a 1)
η	Sobrepotencial
Ω	Velocidad angular de rotación
v	Velocidad del fluido
ν	Viscosidad cinemática

Índice de figuras

Figura 1 Imagen de un reactor con cilindro rotatorio (RCE) consistiendo de un reactor de vidrio con 0.5 L de capacidad. Se emplea un cilindro de acero inoxidable 316L como cátodo rotatorio, y seis ánodos dimensionalmente estables.....	12
Figura 2. Celda electrolítica típica de tres electrodos utilizada durante los experimentos de microelectrólisis.....	19
Figura 3. Voltamperometría típica para la solución con 0.4M de NiSO ₄ , 0.018 M CoSO ₄ , 1 M Na ₂ SO ₄ y pH ajustado a 3, sin rotación del electrodo.....	23
Figura 4. Voltamperometría típica para la solución con 0.4M de NiSO ₄ , 0.018 M CoSO ₄ , 1 M Na ₂ SO ₄ y pH ajustado a 3, con rotación del electrodo a 500 rpm.....	24
Figura 5. Cronoamperometrías típicas para la solución con 0.4M de NiSO ₄ , 0.018 CoSO ₄ , 1 M Na ₂ SO ₄ y pH ajustado a 3, soluciones sin rotar y rotando a 500 rpm.	27
Figura 6. Cronoamperogramas típicos de la solución con 0.4M de NiSO ₄ ,0.018 CoSO ₄ , en presencia y ausencia de 24 mM sacarina, sin agitar y agitando a 500 rpm.....	28
Figura 7. Curvas <i>J-E</i> típicas construidas a partir de los cronoamperogramas para la solución de 0.4M de NiSO ₄ , 0.018 CoSO ₄ , 1 M H ₂ SO ₄ , sin sacarina, sin rotar el electrodo, en distintos intervalos de tiempo de 10 s hasta 75 s.	30
Figura 8. Curvas <i>J-E</i> típicas construidas a partir de los cronoamperogramas para la solución de 0.4M de NiSO ₄ , 0.018 CoSO ₄ , 1 M H ₂ SO ₄ , sin sacarina, sin rotar el electrodo, en distintos intervalos de tiempo desde 75 s hasta 120 s.	31
Figura 9a y 9b. Curvas <i>J-E</i> típicas construidas a partir de los cronoamperogramas para las diferentes soluciones utilizadas a tiempos de 60 s . El electrodo fue sin rotar y rotando a 500 rpm. Composición de las soluciones: 0.4M de NiSO ₄ , 0.018 CoSO ₄ . SONA : Sin sacarina, sin rotar el electrodo, SOAG : Sin sacarina, rotando el electrodo, S24NA : 24 mM sacarina, sin rotar el	

electrodo, **S24AG**: 24 mM sacarina, rotando el electrodo, **S48NA**: 48 mM sacarina, sin rotar el electrodo, **S48AG**: 48 mM sacarina, rotando el electrodo..... 32

Figura 10 Voltamperogramas lineales experimentales y ajustados (sentido de reducción) con el modelo descrito en las ecuaciones 28-49, obtenidos en electrolitos conteniendo para la solución de 0.4M de NiSO₄, 0.018 CoSO₄, 1 M NaSO₄ y diferentes concentraciones de sacarina (24mM y 48 mM). Velocidad de barrido 5mV s⁻¹ y velocidad de rotación de 500 rpm. 41

Figura 11. Curvas típicas de Polarización correspondientes a la solución 1M de Na₂SO₄ sin especies electroactivas, a distintas velocidades de rotación (rpm) y ajustando el pH a 3. Recuadro: Comportamiento electroquímico en zonas de bajo sobrepotencial. 44

Figura 12. Curvas típicas de polarización para la solución 0.4M de NiSO₄ , 0.018 CoSO₄, 0.5M B(OH)₃, 1M de NaSO₄ ajustando el pH igual a 3. 45

Figura 13. Voltamperometría lineal, para la solución sin especie electroactiva a 100 rpm vs solución con 0.4M de NiSO₄, 0.018 CoSO₄, 0.5M B(OH)₃ ,1M de NaSO₄ como electrolito soporte, con pH 3, a una velocidad de 100 y 700 rpm. 46

Figura 14. a) Cátodo después del experimento a 100 rpm y a 0.862 A de la solución con ácido bórico; b) Cátodo después del experimento a 100 rpm y a 1.400 A de la solución con ácido bórico 48

Figura 15. Micrografías de SEM del depósito de la aleación Ni-Co en medio de ácido bórico, obtenidos a las siguientes condiciones: a) 100 rpm y a 0.862 A y b) 100 rpm y a 1.4 A. 49

Figura 16. . a)Cátodo después del experimento a 100 rpm y a 862 mA de la solución con sacarina; b) Cátodo después del experimento a 100 rpm y a1400 mA..... 50

Figura 17 Curvas de eficiencia de corriente respecto al Ni, de la solución con 0.4M de NiSO₄, 0.018 CoSO₄, 0.5M B(OH)₃ ,1M de NaSO₄ como electrolito soporte 51

Figura 18 Curvas de consumo energético de corriente respecto al % Ni recuperado de la solución con 0.4M de NiSO₄, 0.018 CoSO₄, 0.5M B(OH)₃ ,1M de NaSO₄ como electrolito soporte . 52

Figura 19 Curvas de recuperación de Ni respecto al tiempo, de la solución con 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 0.5M B(OH)_3 , 1M de NaSO_4 como electrolito soporte.....	53
Figura 20. Voltamperometría cíclica. a) Barrido de potenciales; b) Voltamperograma	65
Figura 21 Respuesta Corriente vs Tiempo (Cronoamperograma)	65

Índice de Tablas

Tabla I. Condiciones experimentales para la microelectrólisis para los dos tipos de experimentos realizados.....	18
Tabla II Parámetros cinéticos obtenidos de los ajustes del modelo descrito en las ecuaciones 28-49, a los voltamperogramas lineales mostrados en la figura 10 a diferentes concentraciones de sacarina (24 y 48 mM).....	42
Tabla III. Valores teóricos de difusión y densidad de corriente calculada por medio de la ecuación de Levich.....	46
Tabla IV. Experimentos realizados en el RCE en función de la corriente límite calculada.....	47

1. Resumen

En el presente trabajo se realizó un estudio teórico experimental enfocado a revisar el comportamiento de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo durante la deposición de los metales Ni – Co, contenidos en licores con concentraciones similares a las baterías secundarias, en presencia de un agente complejante y haciendo uso de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio (RCE). De resultados previos obtenidos en el grupo, se tiene el siguiente sistema: $0.4 \text{ M NiSO}_4 + 0.018 \text{ M CoSO}_4 + 1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Se eligió como agente complejante la sacarina a dos concentraciones diferentes, esto con el fin de analizar principalmente su función en la reacción de evolución de hidrógeno, en comparación con el uso del B(OH)_3 .

En los estudios de microelectrólisis se utilizaron dos técnicas: voltamperometría y cronoamperometría, para establecer las regiones de potencial de la deposición de las reacciones de deposición. A partir de este estudio, se determinó que la concentración de 24mM de sacarina fue la más viable al utilizar este agente complejante. Se desarrolló un modelo matemático basado en contribuciones cinéticas y fenómenos de transporte acoplados, el cual fue ajustado a datos experimentales de voltamperometría lineal. Este modelo describió correctamente la variación en corriente cuando la concentración de sacarina se modificaba. Además, permitió explicar y cuantificar la cinética del proceso de electrorecuperación, así como la etapa controlante del proceso de deposición; con los resultados se seleccionaron las condiciones a utilizar en la macroelectrólisis, que se llevó a cabo en un reactor de cilindro rotatorio (RCE). Los resultados obtenidos indicaron que el uso de este reactor es poco viable cuando los valores de concentración del níquel son altos, debido a que el depósito que se forma se desprende a consecuencia de la reacción evolución de hidrógeno y crea un corto circuito entre el cátodo y los ánodos. Esto desfavorece el control de la composición de la aleación debido a la alta concentración de este metal, contrario al proceso de microelectrólisis.

Los valores de eficiencia de corriente calculados a partir de los resultados en el reactor muestran una eficiencia moderada del mismo, a pesar del transporte de H^+ que se lleva a cabo al mismo tiempo que el níquel. Sin embargo; la buena hidrodinámica que tiene el reactor, sugiere que éste se utilice a tiempos de residencia más cortos.

2. Antecedentes

En esta sección se presenta el estado del arte concerniente a la electrorecuperación de metales Co y Ni en forma de aleaciones, abordando los componentes de baterías Ni-Cd, cuyo contenido es de interés debido a la problemática ambiental que presentan estos dispositivos al ser desechados. Por otro lado, se mencionan brevemente los procesos que actualmente se utilizan a nivel mundial para la recuperación de estos metales contenidos en las baterías de desecho. Sistemáticamente, se describen los estudios que se han realizado a nivel microelectrólisis para evaluar de forma controlada la electrodeposición de Ni-Co en medios de sulfatos, las ventajas y desventajas que ofrece un proceso de electrólisis y los factores que afectan su eficiencia y consumo energético. Por otro lado, se hace mención de los trabajos reportados en la literatura respecto al uso de Reactores de Cilindro Rotatorio, sus características y sus aplicaciones en procesos de macroelectrólisis relacionados con la recuperación de metales en fases acuosas. Los estudios en ambas escalas se consideran para soluciones sintéticas de Ni-Co con características cercanas a las baterías secundarias de desecho. Finalmente, se resumen las aportaciones de modelos matemáticos para describir el proceso de electrorecuperación de aleaciones Ni-Co, provenientes de la lixiviación de los componentes de baterías Ni-Cd.

2.1 Baterías y su disposición ambiental

Hoy en día, las baterías tienen usos diversos en aparatos electrónicos, como soportes de energía y de generadores intermitentes de energía (solar, eólico, mareomotriz, geotérmico, entre otros). Sus aplicaciones pueden dividirse de acuerdo a su capacidad de almacenamiento de carga, desde dispositivos de baja capacidad como son los celulares, hasta baterías de alta capacidad usadas en automóviles híbridos y eléctricos. Sin embargo, una vez que termina su ciclo de vida (capacidad de almacenamiento de carga por debajo del 80 % del valor original), éstas son retiradas y desechadas sin ningún tratamiento [1]. En algunos casos son enterradas sin ningún tipo de contención especial. Desafortunadamente, el desecho indiscriminado de las baterías genera graves problemas ambientales debido al contenido de metales que son tóxicos, o que a concentraciones elevadas pueden llegar a serlo. En México [2], estas prácticas no han sido

reguladas, por lo que existen excesos de metales contaminantes, como lo es el cadmio contenido en la mayoría de las baterías Ni-Cd (y otros sistemas) que son comercializadas, no de manera ilegal pero si en un mercado no establecido [2].

2.2 Baterías

Las baterías son celdas galvánicas que almacenan energía eléctrica a través de una transformación química (reacción electroquímica), que es termodinámicamente favorable y ocurre de manera espontánea en los electrodos que la componen (ej. descarga). Las baterías se pueden clasificar en dos tipos: a) primarias, las cuales son desechadas una vez que se han descargado por completo, dado que el proceso de carga es cinéticamente irreversible y, b) secundarias, donde la carga es reversible y por lo tanto la batería puede operar durante varios ciclos de carga/descarga [3]. Debido a tal condición, las baterías secundarias han recibido especial atención, como dispositivos indispensables de almacenamiento de energía. Además, son económicas a largo plazo y poseen un funcionamiento adecuado para diferentes equipos electrónicos [1; 4; 5]

Existen diferentes tipos de baterías secundarias, entre las cuales se encuentran las de níquel-cadmio (Ni-Cd); constituidas por un cátodo de hidróxido de níquel mezclado con grafito, un ánodo de hidróxido u óxido de cadmio mezclado con hierro o componentes de hierro y; como electrolito, una solución de hidróxido de potasio. Este tipo de baterías presentan alrededor de 1000 ciclos de vida; sin embargo, su capacidad de retención de carga presenta un deterioro paulatino, asociado principalmente a su estructura química, y reacciones parásitas que ocurren entre el electrolito y el material de los electrodos [3; 6], por lo cual se reduce su tiempo de vida útil y existe la necesidad de desecharlas. Esta situación representa una problemática ambiental, debido a que su uso se ha intensificado en diversos aparatos electrónicos, y algunos de sus componentes no pueden ser desechados directamente al ambiente por su elevada toxicidad. De forma adicional, las políticas de reciclaje o disposición de baterías han llegado a ser más estrictas por los impactos ambientales que se sabe que estos dispositivos pueden ocasionar. Algunos estudios realizados en el Instituto Nacional de Ecología, señalan que entre 1960 y 2003, en México se desecharon 635 mil toneladas de baterías, las cuales contenían grandes cantidades de contaminantes como el dióxido de manganeso, mercurio, níquel, cobalto, cadmio y compuestos

de litio [5; 4; 3]. En el año 2007 la SEMARNAT, realizó un reporte de las pilas en México como un diagnóstico ambiental, en donde enfatizan que ha habido un incremento al consumo de pilas de aproximadamente 12.6 pilas por habitante en dicho año [2].

Es importante mencionar que en México la regulación de la exportación e importación de baterías se realiza conforme a las normas europeas, debido a que las normas mexicanas aún no contienen lineamientos para el control de desechos tóxicos como níquel, cadmio, cobalto, mercurio, entre otros [2]. De esta manera es importante estudiar y desarrollar métodos para recuperar los metales tóxicos que contienen las baterías secundarias.

2.3 Procesos Pirometalúrgicos e Hidrometalúrgicos

En las últimas décadas, la implementación de programas de recuperación de metales ha ido en aumento debido principalmente al endurecimiento de las políticas ambientales, motivo por el cual, los efluentes industriales, tratamiento de agua potable, entre otros, deben tener un proceso de remoción de metales pesados no solo por conveniencia ambiental, sino también económico. Es importante mencionar que existen distintos métodos para la remoción de metales contenidos en distintos efluentes, como los químicos en donde se utilizan solventes, físicos por medio de arcillas, por mencionar algunos ejemplos; sin embargo, la mayoría de los procesos, generan otros contaminantes sólidos o líquidos siendo esto poco rentable [1].

La problemática actual referente a contaminación por metales tóxicos ha impactado en países desarrollados como Estados Unidos, Alemania, Francia y Japón, a la concientización para implementar tecnologías de reciclaje y recuperación de metales utilizando procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos en conjunto [1].

Los procesos pirometalúrgicos se llevan a cabo en hornos de fundición que operan a altas temperaturas y, en ocasiones, a presiones variables. En éstos, se colocan los componentes de las baterías separados de la carcasa, a cierta temperatura y presión alrededor de dos horas, obteniéndose como producto final el metal de interés [7]. No obstante, el uso de estos procesos es poco común debido a la generación de contaminantes como SO_2 , CO_x y algunos NO_x . Además de

los altos consumos energéticos, característicos de los procesos pirometalúrgicos. En ocasiones, también pueden obtenerse óxidos de plomo, los cuales son prohibidos por las normas oficiales mexicanas [4]. Por este motivo, en países desarrollados se ha evitado el uso de este tipo de procesos.

Los procesos que se utilizan con mayor frecuencia para la recuperación de los valores metálicos de baterías secundarias son los hidrometalúrgicos. Estos procesos consisten en lixiviar las placas de las baterías con ácidos fuertes como nítrico, sulfúrico y/o clorhídrico, por un tiempo de 8 horas como máximo. En algunos casos, los tiempos disminuyen debido a que las lixiviaciones son realizadas a altas temperaturas, i.e. 90 °C. Una de las características importantes de este tipo de procesos es el hecho de que la solución lixiviante es empleada hasta la etapa final del proceso de recuperación, y posteriormente puede ser reciclada para ser utilizada nuevamente, lo cual evita la generación de desechos y disminuye los costos de operación [8]. En un trabajo previo se realizaron pruebas de lixiviación, en las cuales se observó que el uso del ácido sulfúrico mostró conversiones altas de extracción de iones níquel, cadmio y cobalto; a temperatura y presión constantes. La concentración del ácido fue de 1 M y el tiempo de lixiviación fue de 4 horas. Este montaje experimental permitió hacer una comparación del proceso de lixiviación de baterías de Ni-Cd, utilizando dos tipos de agentes oxidantes como lo son el HCl y el H₂SO₄ [9]. Posterior a esta etapa, los licores que contienen los metales fueron sometidos a un proceso de purificación y concentración empleando extracción líquido-líquido, de donde se obtuvieron soluciones puras una vez que se realizó el despojo de los valores metálicos. Sin embargo, la recuperación de los metales en forma sólida no se llevó a cabo en este trabajo, por lo que esta etapa es primordial para establecer los procesos controlantes y su costo. De forma adicional, esta etapa es de gran importancia dado que permitiría determinar la pureza y propiedades del metal recuperado. En los últimos años, la deposición electroquímica empleando reactores electroquímicos es una de las técnicas más comunes para llevar a cabo este proceso, como resultado de su flexibilidad y eficiencia en comparación con otras técnicas [10; 11; 12; 13]

Algunos de los metales contenidos en las baterías de Ni-Cd, están en muy elevadas concentraciones en comparación con los otros iones metálicos, por lo que pueden ser separados de manera pura por electrodeposición como es el caso del cadmio ($\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}^0$, -0.4025 V vs SHE) debido a que su potencial termodinámico se desplaza a valores más positivos como

resultado de su alta concentración; mientras que el níquel y el cobalto se pueden extraer como una aleación debido a que sus valores de potencial son cercanos ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}^0$, -0.257 V vs SHE ; $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}^0$, -0.277 V vs SHE), por lo que difícilmente pueden obtenerse de forma pura. Además, las propiedades de la aleación están definidas por la microestructura y la composición de cada metal, así como las condiciones experimentales (pH, condiciones hidrodinámicas en el reactor, densidad de corriente aplicada) impuestas durante el depósito. El control adecuado de cada una de estas variables permite obtener aleaciones con altos valores de pureza, que son rentables para la industria. Algunas de las aplicaciones de esta aleación son en cintas magnéticas de grabado, aparatos de conversión fototérmica de energía solar, entre otros [14].

Algunos trabajos acerca de la recuperación de Ni-Co a nivel microelectrólisis, han estudiado la influencia de aditivos que permiten mejorar el porcentaje en peso de Níquel respecto al cobalto, y simultáneamente mejoran la eficiencia de corriente, inhibiendo la contribución de la reacción de evolución de hidrógeno [15; 16]. Estos autores reportan que al utilizar soluciones típicas de baterías ($0.4 \text{ M NiSO}_4 + 0.018 \text{ M CoSO}_4$), la deposición del metal se ve desfavorecido debido a que la evolución de hidrógeno domina fuertemente a bajos sobrepotenciales. Por otra parte, cuando se agrega el aditivo sacarina, la morfología del depósito y la eficiencia de corriente mejoran considerablemente, debido a que se inhibe la reducción de agua a altos sobrepotenciales, permitiendo una buena deposición de los metales de interés [16]. Los resultados obtenidos en estos trabajos permiten establecer que el uso de aditivos mejora potencialmente la cantidad de metal depositado. Por lo cual, en el presente trabajo de investigación, se analiza en detalle el uso de sacarina a nivel microelectrólisis, y por primera vez se evalúa su impacto en la recuperación de una aleación Ni-Co en reactores electroquímicos, a nivel macroescala.

2.4 Procesos Electroquímicos

Como se ha descrito con anterioridad, el control de la composición de la aleación Ni-Co formada vía electrodeposición presenta retos importantes debido a su comportamiento anómalo, donde el metal menos noble ($E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0.277 \text{ V vs SHE}$) se deposita preferencialmente sobre el más noble ($E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0.257 \text{ V vs SHE}$), aun cuando su concentración (Co^{2+}) del seno de la solución

es más baja. Este comportamiento ha motivado el desarrollo de una extensa investigación, orientada a explicar este comportamiento anómalo.

Entre las diferentes propuestas, se ha planteado la adsorción más rápida del componente menos noble (ej. hidróxido de cobalto, $\text{Co(OH)}^+_{\text{ads}}$) en comparación con la especie más noble (ej. hidróxido de níquel, $\text{Ni(OH)}^+_{\text{ads}}$) [17; 18; 19; 20]; un mayor recubrimiento superficial del intermediario $\text{Me}_{(\text{I})\text{ads}}$ de reducción del metal menos noble [21]. Formación de especies adsorbidas intermediarias (i.e. $\text{NiCo(III)}_{\text{ads}}$) que incrementan el contenido de cobalto en la aleación y liberan especies de Ni(II) [22]. Diferencias en estructuras electrónicas y labilidades de especies de Co(II) y Ni(II) sobre los fundamentos de la teoría del campo de los ligantes [23], y una transferencia de carga más rápida de la reducción de Co(II) en comparación con la reducción de Ni(II) [24; 25; 26], .Que indirectamente depende de algunos de los factores antes mencionados. Por tales motivos, el control de su composición principalmente hacia incrementos del porcentaje de níquel en la aleación llega a ser crítico. Sin embargo, debido a que la aleación Ni-Co forma una solución sólida en todo el intervalo de composición [24; 25; 26], la modulación de las propiedades de interés que posee comercialmente esta aleación, es posible mediante la variación de su contenido metálico. Otro factor que complica la eficiencia del proceso de electrólisis para producir aleaciones con una composición controlada, es la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés), la cual disminuye considerablemente la eficiencia de corriente del proceso de formación del depósito [27; 28].

Para un mejor control de la composición y las propiedades de las aleaciones Ni-Co, típicamente se agregan aditivos a los baños de depósitos. El uso del aditivo orgánico “sacarina” en la deposición de aleaciones que contienen Fe, Co y Ni se han estudiado extensivamente [29; 30; 31; 32; 33; 34], sin embargo, las aleaciones Ni-Co han recibido menos atención que otros sistemas. La sacarina a menudo se adiciona como un abrillantador en las aleaciones; sin embargo, en un estudio experimental se describe su acción inhibitoria sobre la HER durante el depósito de esta aleación, debido a efectos adsorptivos [32]. Si la concentración de la sacarina en el seno de la solución llega a ser alta, se puede adsorber sobre el electrodo y ejercer un efecto de pasivación sobre la deposición de los metales y de la reacción parasita HER hasta cierto punto [29]. No obstante, a conocimiento de la autora del presente trabajo de investigación, no existe información mecanística (ej. caracterización electroquímica detallada) sobre los efectos de la sacarina

durante la formación de la aleación Ni-Co. De forma adicional, no se han cuantificado los diferentes pasos elementales de los múltiples eventos cinéticos y de transporte que ocurren durante el depósito de estas estructuras. Esta información es crucial para explotar las ventajas de este agente y determinar las cantidades apropiadas para adicionarse, incrementando la eficiencia del electrodeposición y su morfología. Además, es necesario desarrollar una metodología que permita cuantificar la cinética del mecanismo, así como las propiedades de transporte del sistema, esto con el fin de determinar el fenómeno controlante y elucidar el rol de la sacarina y las reacciones parasitas como la evolución de hidrógeno.

En años recientes, el modelamiento ha ganado popularidad para abordar sistemas complejos, como resultado de progresos significativos en cómputo científico (hardware y software) y en los métodos numéricos. Cuando se combina con resultados experimentales, es capaz de elucidar procesos localizados, física *in situ*, eventos de tiempo muy cortos, medición de variables y captura de fenómenos transitorios que no pueden ser determinados experimentalmente por técnicas bien establecidas. Esto ha contribuido significativamente a entender el diseño, operación y optimización de procesos de electrodeposición.

2.5 Electrodeposición

El electrodeposición es un proceso electroquímico donde se deposita un metal (generalmente en forma de ión hidratado o complejo) sobre una superficie conductora. Se pone en contacto el cátodo sumergido en el electrolito, el cual debe contener el ion del metal de interés, y la reacción de reducción ocurre de la siguiente forma:



Las condiciones de electrólisis dependen de muchos factores entre los que se encuentran: la concentración del ión y del electrolito, tipo de ión y electrolito, temperatura, material de construcción y área del cátodo; y afectan considerablemente la eficiencia de corriente de la reacción 1. Cuando este proceso se lleva a nivel microelectrólisis, generalmente el área del ánodo se incrementa significativamente (aumento de la velocidad de reacción como en cualquier proceso heterogéneo), de tal forma que la reacción de oxidación que ocurre sobre su superficie

no limite el potencial de la celda, y la mayoría de los procesos limitantes estén asociados con los procesos catódicos. La reacción de oxidación que ocurre con mayor frecuencia en los procesos electrolíticos, es la oxidación del agua (ó evolución de oxígeno, $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, 1.229 V vs SHE), debido relativamente a los bajos requerimientos energéticos para llevarse a cabo [35].

2.6 Ecuaciones Fundamentales

En un sistema en el cual dos especies químicas interactúan de manera espontánea o por alguna perturbación que favorezca a alguna de ellas, se requiere de ecuaciones que representen la fenomenología del sistema, por ejemplo una reducción simple, como se muestra a continuación (Ecuación 2):



Una de las ecuaciones más importantes para evaluar el potencial de un par redox es la ecuación de Nernst, la cual permite establecer el potencial del par en función de la concentración (o actividades de manera más apropiada) de las especies, bajo condiciones termodinámicas, y para sistemas reversibles se expresa como sigue:

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_c^0}{C_a^0} \right) \quad (3)$$

En donde el potencial de equilibrio E_e se define por la suma del potencial estándar E_e^0 del par redox (tabla de fuerza electromotriz) y un término que es una función de C_a^0 y C_c^0 , siendo respectivamente las concentraciones de la especie reducida y oxidada (par redox), R es la constante universal de los gases, T es la temperatura del sistema, n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday. El potencial estándar es el potencial de equilibrio cuando las actividades de las especies anteriores son iguales a la unidad. Vale la pena mencionar, que al ser el potencial de equilibrio un parámetro termodinámico, típicamente se usa en estudios electroquímicos como un valor aproximado del potencial de reducción real de la reacción electroquímica (cinética), que puede variar considerablemente por cuestiones catalíticas, variación del pH, procesos de adsorción, temperatura, diversos tipos de resistencias y procesos

de transferencia de masa, descritos de una mejor forma por parámetros cinéticos, descritos a continuación.

2.7 Ecuación de Butler-Volmer

En una celda electroquímica donde no existe un flujo de corriente las concentraciones son idénticas en toda la solución, esto indica que la ecuación (3) puede escribirse como sigue:

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_c^\infty}{C_a^\infty}\right) \quad (4)$$

La ecuación (4) indica que además, no hay cambios químicos en la celda y existe un equilibrio en la superficie en el electrodo de trabajo (cátodo), en donde la reducción de Ox y la oxidación de Red permanece en un proceso de velocidad de reacción equivalente; es decir, que las corrientes anódica (I_a) y catódica (I_c) son iguales y la corriente de intercambio se puede definir de la siguiente manera:

$$I = I_a = I_c \quad (5)$$

En donde I es una característica cinética importante en el proceso de transferencia de electrones, conociendo la densidad de corriente de intercambio, que se entiende como la densidad de corriente de intercambio de equilibrio del par redox para ese sistema (corriente que se verifica en la interfaz electrodo-solución cuando no se impone una señal energética, mostrando así la capacidad para transferir carga de esa interfaz en específico).

Por tal motivo, la velocidad de reducción de Ox depende solamente de la constante de velocidad y la concentración de superficie de Ox , el sitio de concentración donde ocurre una transferencia de electrones. De esta manera, la densidad de corriente para el ánodo puede calcularse con la siguiente ecuación:

$$\vec{j} = \frac{\vec{i}}{A} = nF\vec{k}C_a^\sigma \quad (6)$$

Donde A es el área de la superficie en contacto, \vec{k} es la constante de velocidad cinética para el ánodo. La constante para un proceso de transferencia de electrones heterogéneo tiene una propiedad particular, esta es dependiente del campo de potencial cerca de la superficie, llevando

el movimiento de electrones, por lo tanto se aplica un potencial E sobre el electrodo. La expresión para la constante de velocidad se puede escribir de la siguiente forma:

$$k = k_a \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} E\right] \quad (7)$$

Sustituyendo esta expresión en la Ecuación 6, se obtiene lo siguiente:

$$j_a = n F k_a C_a^\sigma \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} E\right] \quad (8)$$

Donde α es conocido como el coeficiente de transferencia, siendo este adimensional con un valor que va de 0 a 1, comúnmente se utilizan valores cerca de 0.5. En el caso de la zona catódica, haciendo un razonamiento similar se llega a la ecuación abajo descrita:

$$j_c = n F k_{cR} C_R^\sigma \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right] \quad (9)$$

Sustituyendo las ecuaciones 8 y 9 en la Ecuación 5, la expresión que define la densidad de corriente de intercambio se puede escribir como sigue:

$$j = j_a = j_c = n F k_{a0} C_0^\sigma \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT} E\right] = n F k_{cR} C_R^\sigma \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} E\right] \quad (10)$$

Sin embargo, se debe considerar que debe existir un potencial de equilibrio E_e , por lo tanto el sobrepotencial puede definirse como sigue:

$$\eta = E - E_e \quad (11)$$

Sustituyendo la Ecuación 11 en la Ecuación 10 y acomodando, se obtiene la expresión de la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 12):

$$j = j_a \left(\exp\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right] - \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right) \quad (12)$$

2.8 Reactor Electroquímico de Cilindro Rotatorio (RCE)

Un reactor electroquímico es aquel que contiene dos conductores electrónicos llamados electrodos, los cuales se encuentran inmersos en un electrolito con el metal de interés a recuperar. Los dos electrodos están conectados a una fuente de poder y una vez que la corriente es suficiente para producir un flujo de electricidad, se llevan a cabo las reacciones químicas en la superficie de los electrodos [36].

El reactor de cilindro rotatorio (Reactor Cylinder Electrode, RCE, Figura 1), está conformado por un cátodo (donde se llevan a cabo los procesos de reducción) propiamente el cilindro rotatorio; y seis ánodos (donde ocurren las reacciones de oxidación) en la periferia. Una de las características importantes de este tipo de reactores, es que se puede lograr un flujo turbulento cercano a la superficie del cátodo a bajas revoluciones, lo que beneficia notablemente el transporte de masa a tiempos de electrólisis largos cuando la concentración de la especie activa cae considerablemente, y consecuentemente la conductividad [36]. Así, la recuperación del metal se realiza por medio de un proceso de electrodeposición, a partir de la imposición de una densidad de corriente sobre los electrodos, sin un consumo considerable de energía [37].

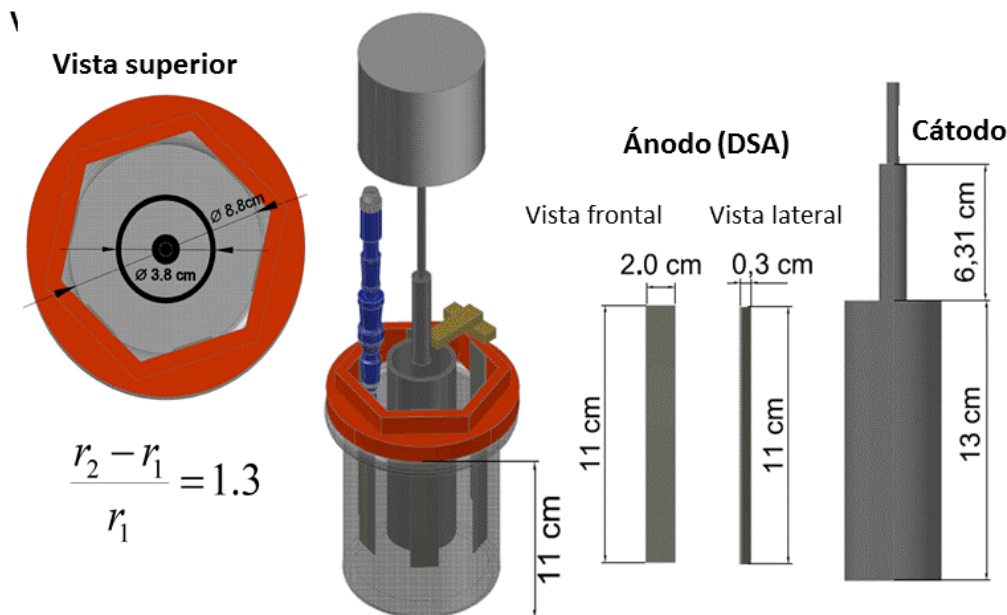


Figura 1 Imagen de un reactor con cilindro rotatorio (RCE) consistiendo de un reactor de vidrio con 0.5 L de capacidad. Se emplea un cilindro de acero inoxidable 316L como cátodo rotatorio, y seis ánodos dimensionalmente estables.

2.9 Uso del RCE en la obtención de metales

La industria electroquímica ha tenido un mayor auge debido a que genera una baja cantidad de residuos, en comparación con métodos químicos y biológicos. Además, de que permite desarrollar procesos altamente selectivos, que no se pueden lograr con otros métodos. En este sentido, la extracción y deposición de metales a partir de técnicas electroquímicas permite que los metales o aleaciones de interés tengan mayor pureza, siendo ésta una opción viable y confiable que ha sido exitosamente usada. Una de las aplicaciones del electrodeposición se ha manejado para efluentes que contienen cobre, el cual tiene una alta pureza y es recuperado casi en su totalidad utilizando un RCE [38].

Por otro lado, se ha estudiado el uso del RCE para la recuperación de plata proveniente de efluentes de cianuro de plata ($\text{Ag}(\text{CN})_2$) preparado de manera sintética, con una concentración típica similar a las aguas de desecho, esto con el fin de estudiar los parámetros que influyen en la recuperación del metal. Se ha reportado que es posible mantener una eficiencia de corriente del 100% durante el mayor tiempo de extracción, y alcanzar una extracción del 100% de plata y una caída de corriente menor del 20% provocada por la ausencia del elemento químico [39]. En esto se estipula que para tener una mayor pureza y eficiencia de recuperación del metal de interés dentro del reactor, se necesita mantener una alta eficiencia de corriente,, el cual depende fuertemente de las reacciones parasitas que ocurren en el proceso.

El reactor RCE también se ha utilizado para la recuperación de polvos de metales de cobre metálico a partir de aguas de desecho provenientes del cromado de plásticos. Los efluentes adicionalmente contenían níquel, hierro y cromo. No obstante, los autores muestran que existe una recuperación selectiva de cobre en presencia de los metales mencionados, el cual fue cuantificado por Espectroscopia de Absorción Atómica y observado en Microscopía Electrónica de Barrido. La densidad de corriente límite impuesta durante los primeros 10 minutos del experimento, permitió una recuperación alta del cobre, manteniendo flujo turbulento con altos valores del número de Re. [40]

A pesar de las ventajas que representa el uso del RCE, es necesario realizar un análisis adecuado para maximizar la eficiencia de recuperación, pureza del metal y rendimiento energético. Este procedimiento es más complejo en el caso de la recuperación metálica de una aleación Ni-Co, debido a que sus potenciales de reducción son más negativos en comparación con la reducción de H^+ , a diferencia de los procesos de deposición del Cu y Ag, que ocurren a valores más positivos que esta contribución parásita antes mencionada. Esta reacción parásita es una de las de mayor importancia en los procesos electroquímicos, debido a que incrementa considerablemente sus consumos energéticos. Sin embargo, el uso del RCE, se justifica debido a que puede operar en un amplio intervalo de concentraciones de especie electroactiva (ej. Ni^{2+} , Co^{2+}), entre 100 y 30000 ppm. Esta flexibilidad se origina como resultado de la geometría cilíndrica del reactor y la rotación continua del cátodo, las cuales en conjunto proporcionan condiciones hidrodinámicas adecuadas dentro del reactor. Como consecuencia, la transferencia de masa se incrementa para lograr altas eficiencias de corriente y potencial, y remociones de hasta un 99 % para algunos metales [13; 37; 41]. Otras ventajas incluyen el control del funcionamiento del RCE con una selección apropiada de las dimensiones del cátodo y la velocidad de rotación, la capacidad para trabajar bajo control por transferencia de masa, la microturbulencia cerca de la superficie del cátodo, la facilidad de remoción del metal debido a la rotación del cátodo y el buen grado de mezclado (homogeneidad) del electrolito [42].

Una de las desventajas que más impacta en el funcionamiento del RCE es la caída óhmica, la cual ocurre debido al consumo de las especies que contribuyen a la conductividad electrolítica conforme se incrementa el tiempo de residencia y, a la reducción de reacciones parásitas (evolución de hidrógeno) que disminuyen la eficiencia de corriente. De esta manera, es necesario maximizar la densidad de corriente suministrada con el fin de obtener una rentabilidad adecuada del proceso que justifique su operación y se minimicen los impactos de los efectos antes mencionados. Es importante hacer notar que debido a las condiciones de operación del RCE, así como al número de variables que controlan su desempeño, e.g., densidad de corriente aplicada, velocidad de rotación, material de fabricación de los electrodos, control de pH, distancia interelectródica, este procedimiento es complejo. No obstante, en el presente trabajo se utiliza este tipo de reactor con una solución típica de Ni-Co que ha sido estudiada a nivel microelectrólisis, y para la cual se determinan algunos parámetros claves en la reducción del consumo energético y en el aumento de la eficiencia de corriente [43].

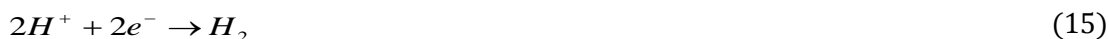
2.10 Mecanismo de Reacción en un RCE

Las baterías secundarias del tipo Ni-Cd contienen níquel, cobalto y cadmio, entre los elementos mayoritarios, útiles para el funcionamiento de carga y descarga de las baterías. Se ha observado en trabajos previos que los potenciales de reducción de Ni y Co son cercanos entre sí; sin embargo, el cadmio es el metal que se deposita en mayores cantidades debido a su potencial de equilibrio; mientras que los metales restantes, cobalto y níquel, tienen potenciales muy cercanos y tienden a depositarse juntos, como una aleación tipo anómala. En el caso de las baterías níquel-cadmio, se puede realizar un pretratamiento para separar el cadmio del níquel y cobalto [1]. Por tal motivo, las soluciones consideradas en este trabajo solo contemplan níquel y cobalto, asumiendo que los iones cadmio, han sido removidos previamente. Las reacciones que ocurren en el reactor, una vez que la solución ha sido purificada de los iones Cd^{2+} , se presentan a continuación [44; 45]:

*Reacciones catódicas ocurriendo sobre la superficie del RCE:



*Reacciones catódicas parásitas ocurriendo sobre la superficie del RCE, y que disminuyen la eficiencia de corriente:



*Reacción anódica ocurriendo sobre la superficie de los DSA (Dimensionally Stable Anode, Seis $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$):



2.11 Ecuaciones que rigen al RCE

Un electrodo de cilindro rotatorio es un equipo común para realizar estudios electroquímicos, principalmente por las condiciones hidrodinámicas. La transferencia de masa que sucede

alrededor del electrodo mientras está rotando, ha sido estudiado por Eisenberg y colaboradores. Los autores consideraron que si el flujo entre los electrodos permanecía laminar y tangencial, este no contribuía a la transferencia de masa desde la velocidad del fluido si es perpendicular al flujo de masa. Sin embargo, a velocidades de rotación mayor, el fluido permanece laminar, pero ya no es tangencial, provocando la formación de los vórtices de Taylor y al aumentar aún más la velocidad del cilindro el flujo se vuelve turbulento, ampliando así la transferencia de masa.

Como es sabido, la corriente límite solo depende del transporte de masa y puede ser calculada teóricamente por medio de la ecuación de Levich, para un RDE, a través de la siguiente expresión simple [46]:

$$j_L = 0.620nFD_x^{2/3}\Omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_x^b \quad (18)$$

En donde n es el número de electrones que se transfieren, F es la constante de Faraday, C la concentración inicial, D es la constante de difusión, Ω es la velocidad angular de rotación, ν es la viscosidad cinemática de la solución.

El cálculo del valor de la corriente límite para un RCE (Reactor de Electrodo Cilíndrico), se realiza a través de un ajuste de la ecuación de Levich, esto debido a los factores geométrico que modifican la descripción del coeficiente de transferencia de masa en comparación con un disco [46; 47]. Eisenberg obtuvo la siguiente ecuación para la densidad de corriente límite, derivada de la ecuación Levich:

$$j_L = 0.0791nFCU^{0.7}d^{-0.3}\nu^{-0.344} \quad (19)$$

Donde j_L es la densidad de corriente limite en el sistema, n es el número de electrones que se transfieren, F es la constante de Faraday, C la concentración inicial, U la velocidad periférica del cilindro, d es el diámetro del cilindro y ν la viscosidad del fluido.

3. Hipótesis

Un estudio experimental y el desarrollo de un modelo fisicoquímico a nivel de microelectrólisis que describa la formación de aleaciones Ni-Co en electrolitos típicos provenientes de la lixiviación de baterías secundarias de Ni-Cd, permitirá determinar los parámetros importantes que limitan la electrorecuperación de esta aleación en un reactor electroquímico con cilindro rotatorio, a través de su dependencia con la eficiencia de corriente y el consumo energético del proceso.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Describir y analizar los parámetros que controlan el funcionamiento de un reactor electroquímico de cilindro rotatorio para la recuperación de una aleación de níquel-cobalto proveniente de electrolitos típicos de baterías de desecho secundarias.

4.2 Objetivos Específicos

- a) Obtener los parámetros fisicoquímicos a partir del desarrollo de la microelectrólisis para la recuperación de una aleación de níquel-cobalto a partir de electrolitos sintéticos de Ni-Co con valores de concentraciones similares a las baterías de desecho.
- b) Proponer un modelo (cinética-transporte de masa) que describa el comportamiento de la recuperación de la aleación en el RCE a diferentes condiciones experimentales de operación (concentración de aditivos, voltaje aplicado), a nivel microelectrólisis.
- c) Determinar los parámetros que controlan el proceso de recuperación de la aleación, con el fin de proponer una operación adecuada para la operación del reactor electroquímico.

5. Metodología

En este apartado se describe la metodología utilizada para alcanzar los objetivos específicos que se plantearon en el presente trabajo. La experimentación fue desarrollada a nivel micro y macro electrólisis en el laboratorio. Por otro lado, se utilizó un modelo matemático para describir el proceso de deposición metálica de la aleación, a nivel microescala.

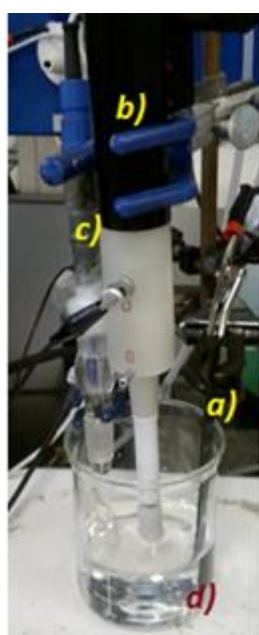
5.1 Estudios a nivel de microelectrólisis

Los estudios realizados a nivel microelectrólisis fueron de dos tipos: I) Estudio con soluciones sintéticas de Ni –Co para evaluar el comportamiento de cada una de las especies sin la presencia de una solución amortiguadora y, II) estudio de la deposición de Ni –Co en presencia de ácido bórico, para determinar los parámetros del reactor RCE utilizado.

Se prepararon soluciones sintéticas, simulando lixiviados de componentes de baterías Ni-Co, para ser evaluadas en una celda (0.1L) típica de tres electrodos (Figura 2) para todos los experimentos de microelectrólisis: un electrodo de trabajo (cátodo) de acero inoxidable $1.256 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, un contraelectrodo (ánodo) de barra de grafito (I) o DSA (II), y como electrodo de referencia un electrodo de sulfatos saturado Hg/HgSO₄/K₂SO_{4(sat)} (0.640 vs NHE). El electrodo de trabajo fue pulido utilizando lijas de distintas rugosidades y finalizando con un paño y polvo de alúmina de 0.3 μm , hasta obtener un acabado espejo para tener una superficie limpia y reproducible. Los experimentos realizados fueron desarrollados con base en las condiciones experimentales mostradas en la Tabla I.

Tabla I. Condiciones experimentales para la microelectrólisis para los dos tipos de experimentos realizados.

No.	Sulfato de Níquel NiSO_4 (M)	Sulfato de Cobalto CoSO_4 (M)	Sulfato de Sodio Na_2SO_4 (M)	Sacarina (M)	Velocidad de rotación (rpm)	Ácido bórico H_3BO_4 (M)
1 I	0.4	0.018	1	0.024	0 y 500	0.0
2 I	0.4	0.018	1	0.048	0 y 500	0.0
3 II	0.0	0.000	1	0.000	100,300,500 y 700	0.0
4 II	0.4	0.018	1	0.000	100,300,500 y 700	0.5
5 II	0.4	0.018	1	0.024	100,300,500 y 700	0.0
6 II	0.4	0.018	1	0.048	100,300,500 y 700	0.0



a) Ánodo/Contraelectrodo
DSA o Grafito

b) Cátodo/ Electrodo de
trabajo

c) Electrodo de referencia

d) Celda electrolítica

Figura 2. Celda electrolítica típica de tres electrodos utilizada durante los experimentos de microelectrólisis

A cada solución se aplicó una voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , en una ventana de potencial entre 0.64 y -1.56 V vs. OCP (Open Circuit Potential), con el fin de caracterizar cada sistema. Lo anterior, con el objetivo de definir los parámetros más importantes que afectan la cinética y eficiencia de corriente del sistema bajo condiciones controladas, y posteriormente trasladar las condiciones óptimas al funcionamiento del reactor electroquímico, teniendo presentes los cambios de geometría y la hidrodinámica a nivel macro-escala.

5.2 Estudio a nivel Macroelectrolisis

La experimentación desarrollada a nivel de microelectrólisis, utilizando acero inoxidable como electrodo de trabajo y ácido bórico en algunos experimentos, permitió establecer los parámetros, tales como corriente y rotación del electrodo, para la operación del reactor electroquímico RCE con capacidad de 0.5 L. El siguiente arreglo de electrodos se empleó en esta configuración: un electrodo de cilindro rotatorio (cátodo) de acero inoxidable, con diámetro de 0.038 m y altura de 0.13 m; seis contraelectrodos (ánodos) de DSA adjuntos a las paredes internas del reactor, y como electrodo de referencia, un electrodo de sulfatos saturado $\text{Hg/HgSO}_4/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ (Figura 1). El tipo de operación en el reactor fue por lotes (batch), aplicando pulsos de corriente constante (modo galvanostático) en intervalos determinados de tiempo. Para imponer las diferentes densidades de corriente en el reactor, se utilizó un potenciostato-galvanostato BioLogic Science Instrument modelo VMP3, acoplado con un “booster” modelo VMP3B. Los valores de densidad de corriente fueron establecidos con base en los experimentos de voltamperometría lineal a nivel de microelectrólisis, y los cálculos se realizaron utilizando la ecuación de Eisenberg (Ecuación 19).

Se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo durante la electrólisis, esto con el fin de determinar los decaimientos de concentración de Ni^{2+} y Co^{2+} , así como las eficiencias de corriente y los consumos energéticos del proceso.

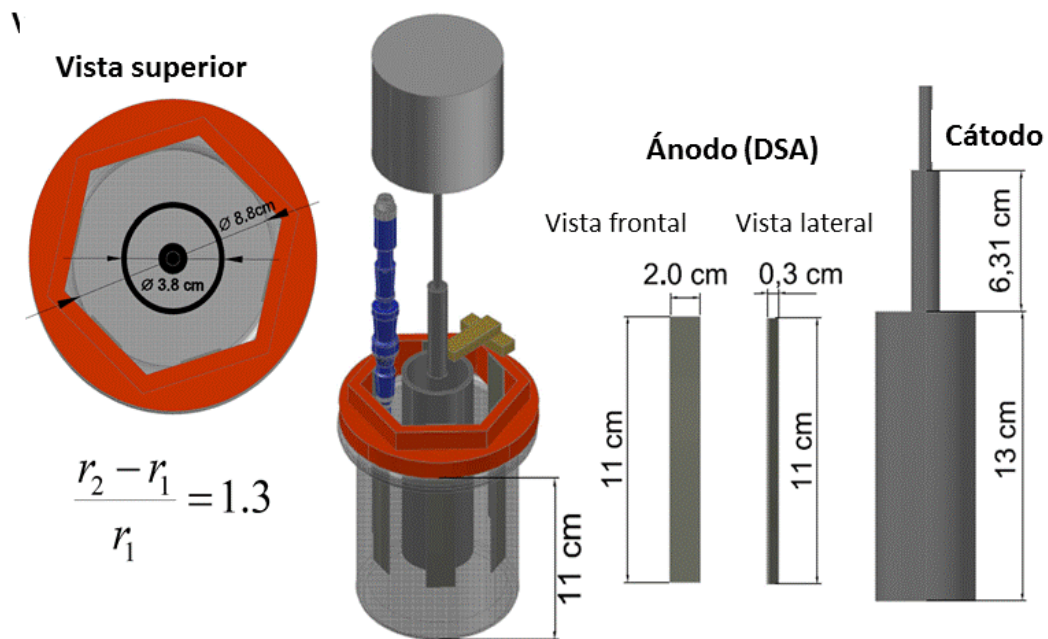


Figura 1. Imagen de un reactor con cilindro rotatorio (RCE) consistiendo de un reactor de vidrio con 0.5 L de capacidad. Se emplea un cilindro de acero inoxidable 316L como cátodo rotatorio, y seis ánodos dimensionalmente estables.

6. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los estudios experimentales del sistema Ni-Co. Además, se muestran las simulaciones obtenidas a través del modelo cinético empleado que representa la fenomenología del sistema durante la deposición, así como el comportamiento electroquímico del reactor.

6.1 Microelectrólisis

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de un estudio fundamental, a nivel microelectrólisis, de soluciones sintéticas, con concentraciones similares a las de soluciones lixiviadas de pilas reales. Las pruebas desarrolladas fueron realizadas en una celda típica de tres electrodos y una solución electrolítica con diferentes electrolitos como se describen en la Tabla I. A cada solución se le aplicaron las técnicas de voltamperometría lineal, con el fin de caracterizar cada sistema. Las pruebas realizadas con especie electroactiva tienen como finalidad determinar los valores de potencial a los cuales los iones de interés comienzan a reducirse e identificar las reacciones parásitas que se pueden presentar en cada sistema. Una vez determinados los límites de potencial dentro de los cuales se observan los procesos de reducción, se aplicó la técnica de cronoamperometría, para estudiar los procesos anteriores a condiciones energéticas fijas. Los experimentos se realizaron por triplicado para así corroborar la reproducibilidad y repetibilidad.

6.2 Voltamperometría y cronoamperometría para las soluciones sintéticas y el modelo matemático

En las figuras 3 y 4 se muestran los resultados de voltamperometrías y cronoamperometrías para las soluciones 1 I y 2 II, ajustadas a un pH igual a 3, en el intervalo de potencial entre 0.2 y -1.6 V vs. NHE. Estas figuras muestran el comportamiento típico de las soluciones sintéticas de Ni-Co con sacarina, sin y con rotación del electrodo, respectivamente. Cuando el electrodo no se rota, existe una clara diferencia entre el comportamiento observado por la variación de sacarina en solución.

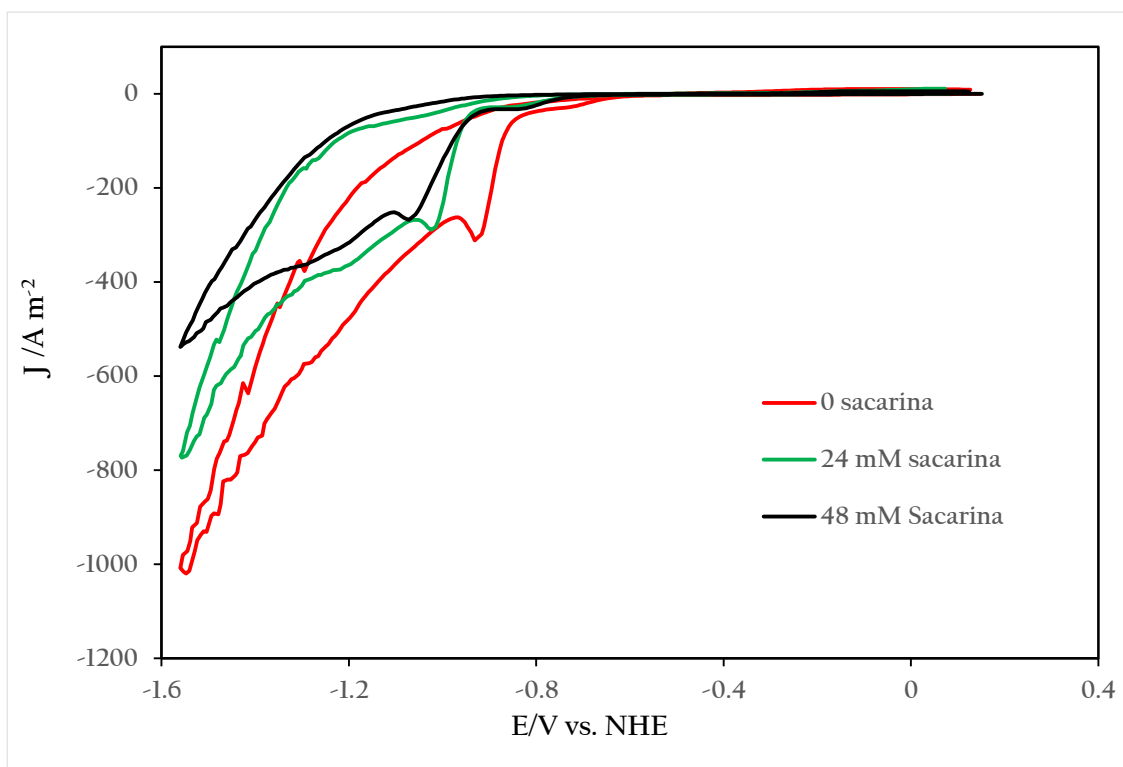


Figura 3. Voltamperometría típica para la solución con 0.4M de NiSO_4 , 0.018 M CoSO_4 , 1 M Na_2SO_4 y pH ajustado a 3, sin rotación del electrodo.

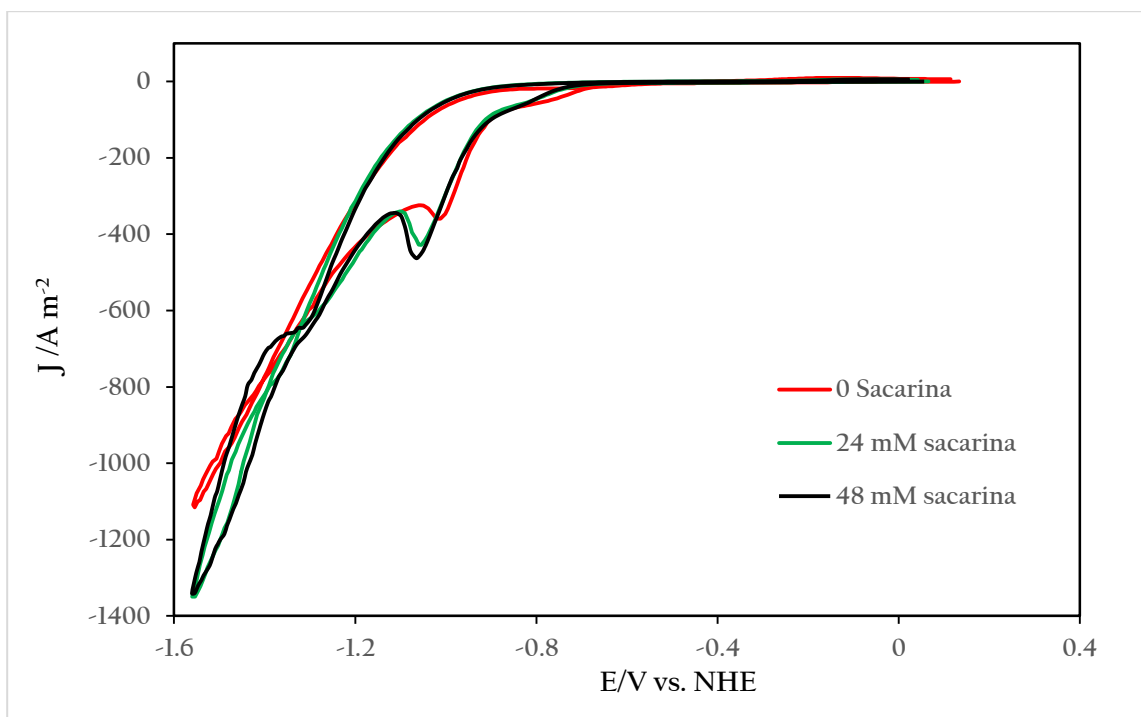


Figura 4. Voltamperometría típica para la solución con 0.4M de NiSO_4 , 0.018 M CoSO_4 , 1 M Na_2SO_4 y pH ajustado a 3, con rotación del electrodo a 500 rpm.

Los procesos de reducción claramente inician a potenciales más positivos cuando no existe sacarina, mientras que se comienzan a desplazar a valores más negativos cuando se incrementa su concentración. Dado que el proceso de reducción de H^+ , se espera que ocurra a potenciales más positivos que las reducciones metálicas, es muy probable que cuando se agregue la sacarina, esta se adsorba sobre el electrodo, y de cierta forma bloquee la reducción de H^+ . Este comportamiento se sugiere, dado que cuando se adiciona el aditivo, los procesos iniciales de reducción se desplazan a potenciales más negativos, siendo el de mayor cambio el de 48 mM (Figura 3). Nótese que los voltamperogramas mostrados en la Figura 3 son similares en forma, a las etapas iniciales de reducción, y únicamente se observa desplazamiento en los procesos de reducción, indicando que cualitativamente son los mismos, y solamente varían en sus regiones de potencial debido a la concentración de sacarina presente. Por otra parte, cuando el electrodo se rota (Figura 4), los comportamientos electroquímicos surgen en regiones de potencial más cercanas entre ellos, pero se puede observar un corrimiento de pico, que indica que hay un desplazamiento de los procesos en función de la concentración de sacarina, pero es menos notoria que en el caso de los procesos descritos en la Figura 3. Sin embargo, aun cuando

aparentemente los procesos inician a potenciales similares, la corriente de pico conserva la tendencia mostrada cuando el electrodo no se rotó, indicando que la sacarina juega un papel similar al del mostrado en la Figura 3, pero inhibido debido a la rotación del electrodo. Es muy probable que el hecho de que se esté rotando el electrodo, asista el transporte de H^+ hacia la superficie del electrodo y/o remueva una cierta cantidad de sacarina adsorbida sobre el sustrato, de esta forma se mitigan sus efectos. Como resultado, se puede proponer el siguiente orden para los procesos de reducción basados en la evidencia experimental mostrada en las figuras 3 y 4, y reportes de la literatura. El primer proceso de reducción se asocia a la reducción de protones en el intervalo entre -0.6 y -0.8 V respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE) [16] . Posteriormente, se observa la reducción de los iones Ni y Co presentes en la solución, lo que se lleva a cabo a través de un mecanismo del tipo mono electrónico (14) para realizar una deposición anómala de la aleación Ni - Co. Este proceso se lleva a cabo en un intervalo de potencial entre -0.8 y -0.9 V, y al parecer de manera simultánea, haciendo difícil identificar un potencial de reducción específico para cada ion metálico. La formación del pico pudiera involucrar la formación de algún óxido o hidróxido metálico, producido debido al incremento de pH resultante de la reducción de protones y agua. El rompimiento de estos óxidos, debido a la reducción masiva del medio, reactiva la superficie nuevamente para que se vuelva a incrementar la corriente, resultado de la reducción del medio y de los metales.

Debido a los resultados anteriores, se sugiere que la intervención de la sacarina como aditivo podría deberse a su habilidad de adsorberse sobre el acero y otras aleaciones metálicas, como ha sido informado en la literatura [16] Se ha reportado que la sacarina disminuye la adsorción de otras especies y la contribución de reacciones parásitas como la reducción de los protones a bajos potenciales y el medio a potenciales más negativos; esto favorece la deposición metálica. Esta forma de actuar de la sacarina podría explicar la disminución en los valores de corriente observados en todo el barrido de potencial como se muestra en la Figura 3, y principalmente a potenciales más negativos a -1.2 V. Esto significa que la reducción del medio, se ve disminuida de manera importante conforme la concentración de sacarina es mayor; en esta figura se registra una disminución de $-1000 A m^{-2}$ hasta -800 y $-600 A m^{-2}$ en presencia de 24 y 48 mM de sacarina, respectivamente.

Los resultados de las voltamperometrías mostradas previamente, permiten establecer los valores de potencial a los cuales se puede indagar acerca de la deposición de la aleación Ni – Co de manera puntual, sin la intervención de otros procesos. Para realizar esto, se prepararon soluciones sintéticas a las mismas condiciones que las utilizadas en las voltamperometrías y se aplicó la técnica de cronoamperometría, a cada una de ellas en un intervalo de potencial entre -0.68 y -1.07V (NHE). A continuación se presentan los resultados obtenidos en las figuras 5 y 6. Cabe mencionar que se omiten los resultados del sistema con sacarina a 48 mM debido a que la respuesta voltamperométrica es similar que en 24 mM de sacarina.

En la Figura 5 se plasman algunos resultados típicos de las cronoamperometrías realizadas durante dos minutos para las soluciones sintéticas sin sacarina. Puede notarse de la figura que los tres valores de potencial impuesto, -0.74 , -0.89 y -1.01 V , (NHE), representan zonas donde ocurren favorablemente cada uno de los tres procesos descritos en los voltamperogramas correspondientes a las figuras 3 y 4. Se observa que a bajos sobrepotenciales, la corriente generada por reducción metálica en comparación de los protones es baja (menor a -30 A m^{-2}), se mantiene constante y después se incrementa ligeramente.

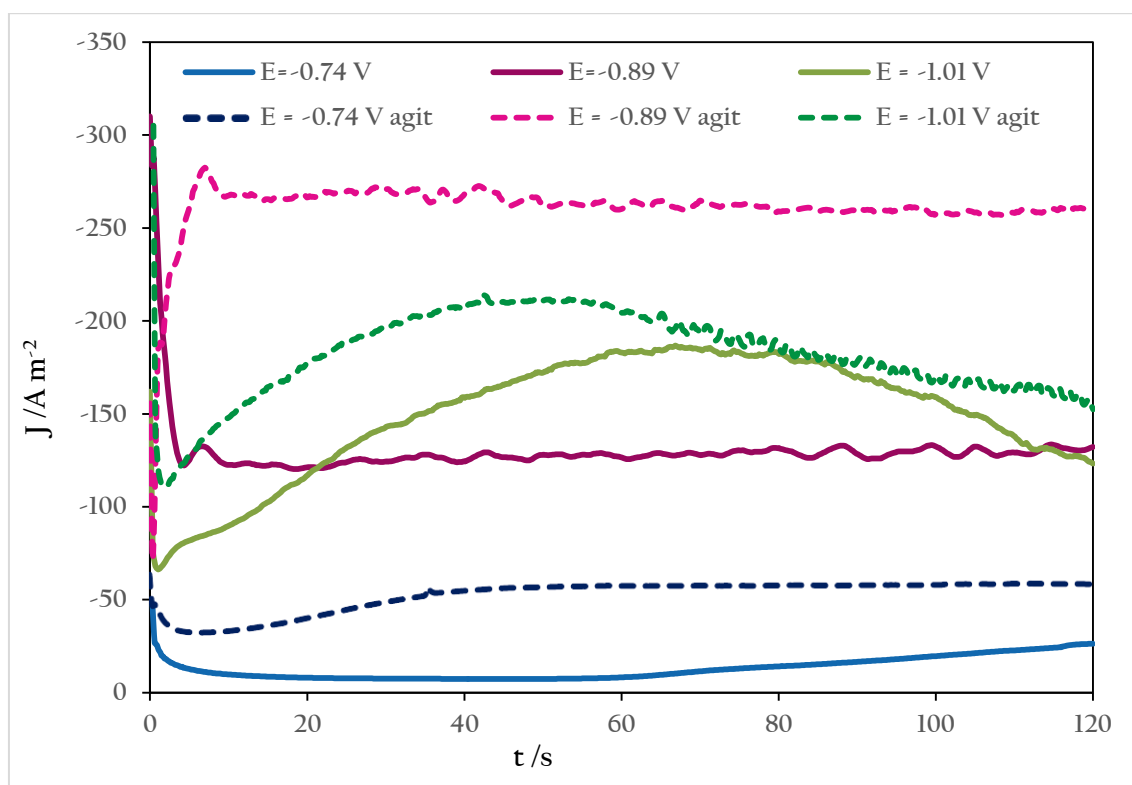


Figura 5. Cronoamperometrías típicas para la solución con 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 1 M Na_2SO_4 y pH ajustado a 3, soluciones sin rotar y rotando a 500 rpm.

Cuando el potencial se hace más negativo, se observa una mayor cantidad de corriente generada por la reducción de níquel y cobalto y su deposición, incrementando conforme el tiempo de la prueba es mayor. Se observa un pico fino, muy probable resultado del proceso de nucleación de los metales sobre el sustrato, y de ahí un estancamiento de la corriente, muy probablemente debido a la alta concentración de níquel y al comienzo de la reducción del agua. Finalmente, para un potencial de reducción más negativo se observa un incremento notorio en la densidad de corriente de reducción debido a una mayor reducción del medio, posteriormente una disminución lo cual podría ser asociado con la formación de un óxido. Una observación muy importante del análisis mostrado en la Figura 5 es el hecho de que los experimentos que se llevaron a cabo rotando el electrodo, mostraron una mayor corriente, resultado de la convección forzada que asistió los procesos de transferencia de masa, en comparación con los cronoamperogramas donde no se rotó el electrodo. La rotación de los sistemas a 500 rpm, permite una mayor velocidad en el arribo de las especies químicas hacia y fuera de la interfaz, lo cual es notorio a través de la cantidad de corriente generada; en todos los casos se incrementa y se mantiene constante para los potenciales de -0.74 y -0.89 V.

En la Figura 6, se muestra el comportamiento cronoamperométrico de las soluciones sin y con sacarina, además de con y sin rotación del electrodo, a un potencial impuesto de -0.89 V respecto (NHE). Debido a que a este potencial predomina la reducción de iones Ni – Co en la formación del codepósito,

Puede notarse de la figura que en el caso de la solución sin sacarina, se tiene mayor cantidad de corriente (aprox. 1.5 mA) que en presencia del aditivo (0.6 y 0.7 mA). Esto podría ser explicado si se considera que en ausencia de sacarina puede llevarse a cabo, además de la deposición metálica, la reducción de protones y agua; mientras que en presencia de sacarina, la reducción de agua es completamente mitigada, y por lo tanto, la corriente de reducción es debida principalmente a la reducción de los iones metálicos y hasta cierto punto de H^+ . Al rotar el electrodo, se observa el mismo comportamiento; es decir, una mayor cantidad de corriente en ausencia de sacarina, esto en comparación con la respuesta obtenida en presencia de sacarina; estos resultados pueden ser explicados de la misma manera.

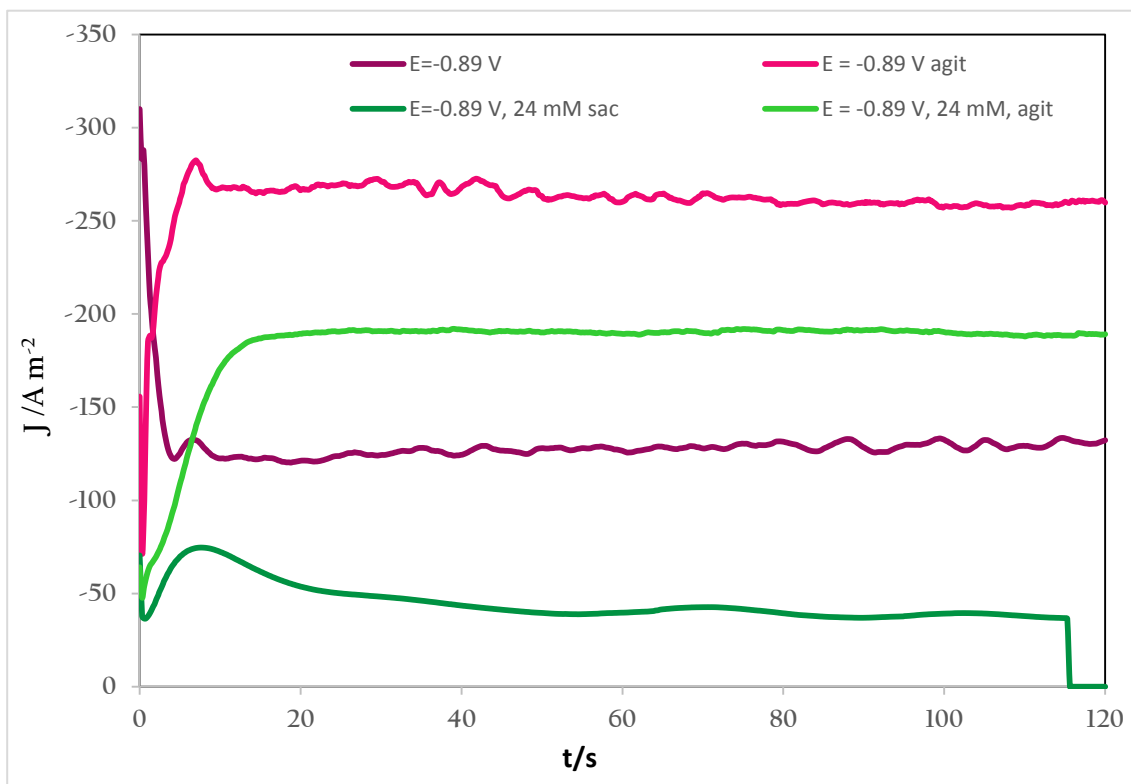


Figura 6. Cronoamperogramas típicos de la solución con 0.4 M de NiSO_4 , 0.018 M de CoSO_4 , en presencia y ausencia de 24 mM sacarina, sin agitar y agitando a 500 rpm

De esta forma se comprueba que el incremento de corriente obtenido en ausencia de sacarina con y sin rotación del electrodo, es debido principalmente a la reducción del medio, debido a que la respuesta de corriente es ruidosa; mientras que en presencia de sacarina, la respuesta es diferente. Esto podría soportar la posible adsorción de la sacarina sobre el electrodo, impidiendo el arribo del agua y su posterior reducción, lo cual no ocurre para la reducción de H^+ .

Los resultados de los cronoamperogramas permiten obtener otro tipo de información relevante del sistema, como la construcción de las curvas $I-E$, que permiten identificar mejor los procesos de reducción u oxidación del sistema, según aplique. En este caso, se construyeron las curvas $I-E$ para la zona de reducción con el objetivo de obtener información acerca de los efectos cinéticos y de transferencia de masa del sistema en el proceso de recuperación de la aleación Ni - Co. La construcción de las curvas $I-E$, consiste en obtener de los cronogramas obtenidos a diferentes valores de potencial impuestos, los valores de corriente obtenidos a distintos tiempos, dentro del intervalo de tiempo impuesto. De esta forma, si el número de potenciales impuestos fue de 14, y se seleccionaron 19 tiempos, el número de valores de corriente para el sistema es de 266 datos, los cuales se grafican en potencial contra densidad de corriente. En la Figura 7 se plasman los resultados para el intervalo de potencial impuesto entre -0.68V a -1.08 V en un intervalo de tiempo entre 10 y 120 s, para el sistema sin sacarina, a manera de ejemplo.

Se observa de la Figura 7 que, en el intervalo de potencial entre -0.66 y -0.76 V existe un pequeño incremento en la corriente, el cual podría asociarse con la reducción de los protones del sistema. Se puede considerar que esta contribución en el proceso de reducción global se registra para los diferentes tiempos de muestreo de la corriente. Seguido a este máximo, se registra un segundo proceso de reducción entre -0.76 y -0.86 V, el cual podría asociarse al codepósito Ni - Co. Este máximo parece estar constituido por dos máximos muy cercanos, los cuales podrían ser debidos a la reducción de Ni y Co. Para potenciales entre -0.86 V y -0.96 V, es notable otro proceso de reducción el cual puede deberse a la reducción masiva y principal del agua sobre la formación de la aleación, la cual genera que posterior a este pico, la corriente empieza a decaer (alrededor de -1.01 V), resultado de la formación de un óxido/hidróxido metálico que no es tan conductor como la aleación pura. Tal y como se observa en la voltamperometría mostrada en las figuras 3 y 4, la reactivación del electrodo ocurre a valores alrededor de -1.06 V, cuando el rompimiento de los óxidos metálicos se lleva a cabo como resultado de una evolución

considerable del medio. Este máximo definido para tiempos de muestreo de 10 y 20 segundos, parece ser debido principalmente al Ni, tomando en consideración su alta concentración en los diferentes baños y considerando que a tiempos cortos, se tiene influencia de la carga de la doble capa y en menor medida la reducción del medio. Finalmente, para potenciales mayores a -0.96 V desaparece la formación del pico (tiempos mayores a 30 s), lo cual se debe a la reducción predominante del agua sobre el depósito de Ni - Co, su posterior pasivación y reactivación del electrodo. La pasivación del electrodo se debe a la formación de iones hidróxido en la superficie del acero, el cual favorece la formación de un oxi-hidróxido de Ni y en menor proporción de Co y por ello se registra una disminución en la corriente a potenciales cercanos a -1.06 V .

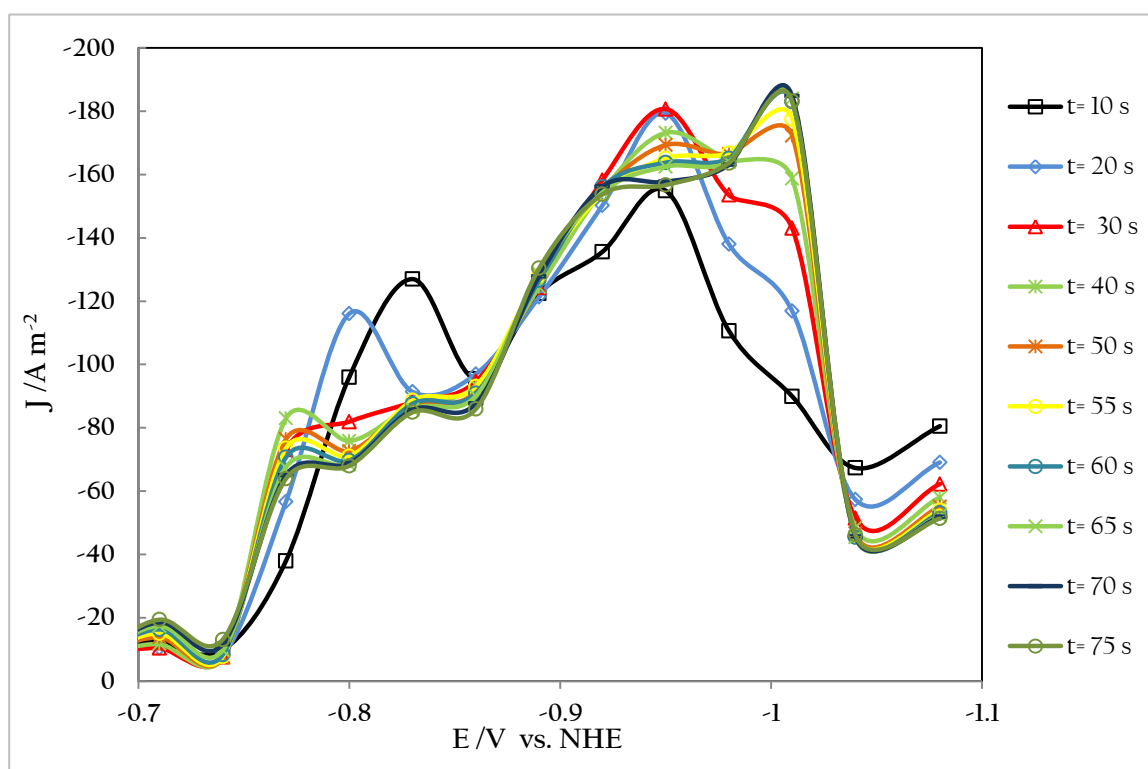


Figura 7. Curvas J - E típicas construidas a partir de los cronoamperogramas para la solución de 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 1 M H_2SO_4 , sin sacarina, sin rotar el electrodo, en distintos intervalos de tiempo de 10 s hasta 75 s.

Para la Figura 8, se observan de manera clara los procesos de reducción de protones, codepósito y agua, debido a que los tiempos de muestreo son mayores y permiten una mejor definición en la transferencia de carga del sistema.

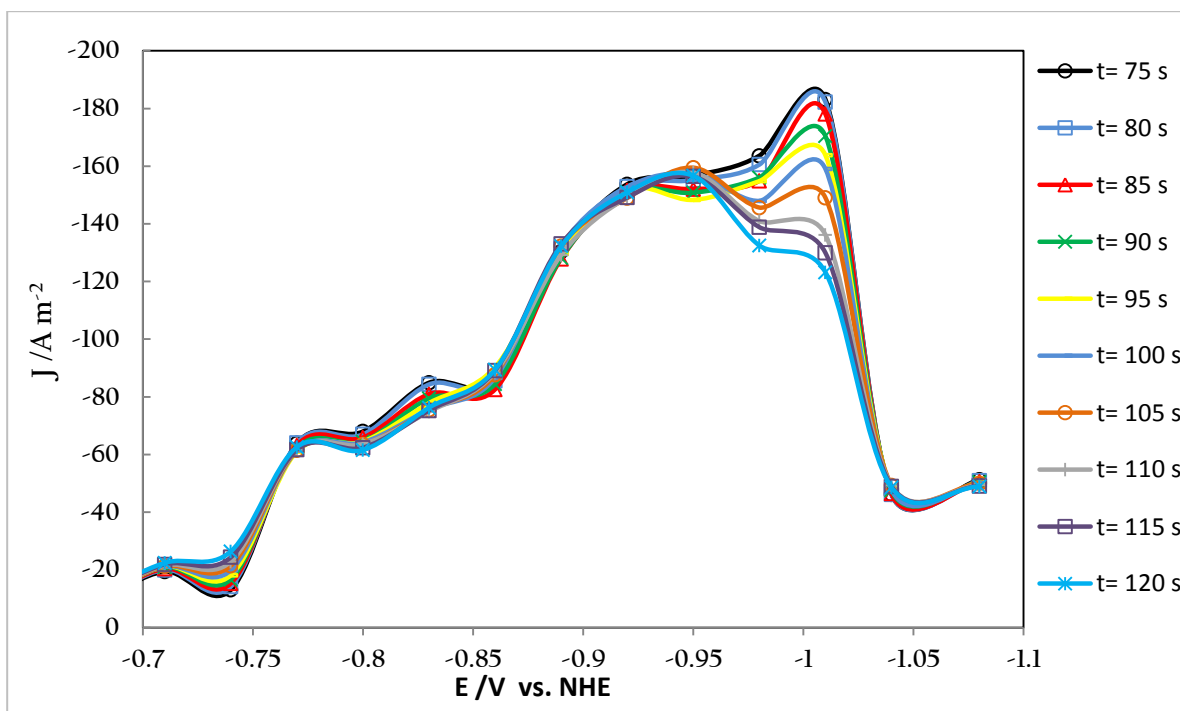


Figura 8. Curvas J - E típicas construidas a partir de los cronoamperogramas para la solución de 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 1 M H_2SO_4 , sin sacarina, sin rotar el electrodo, en distintos intervalos de tiempo desde 75 s hasta 120 s.

Las figuras 9a y 9b muestran las curvas I - E construidas con tiempos de muestreo de 60 y 120 segundos de baños de sulfatos con y sin sacarina, ver tabla de experimentos, sección metodología (Tabla I). De manera general, se puede observar que el comportamiento para los diferentes casos es similar. La Figura 9a muestra las curvas I - E a tiempos de 60s, donde se observa que a bajos sobrepotenciales, la reducción de los protones ocurre en todos los casos; siendo menor su contribución para los diferentes baños sin rotación del electrodo. Por el contrario, la corriente es mayor cuando el sistema es rotado a 500 rpm, debido al acarreo de protones por convección, sin descartar la posible deposición metálica. A medida que se incrementa el potencial, en ausencia de sacarina, se lleva a cabo la reducción metálica hasta agotar las especies disponibles, y comienza a favorecerse la reducción del agua. Esto último parece ocurrir de manera predominante, llevando consigo la pasivación del electrodo y un decaimiento de corriente posterior a -0.96 V (NHE), aproximadamente. Esta respuesta es similar a la obtenida en presencia de sacarina, excepto que no se observa un máximo bien definido y las corrientes son menores.

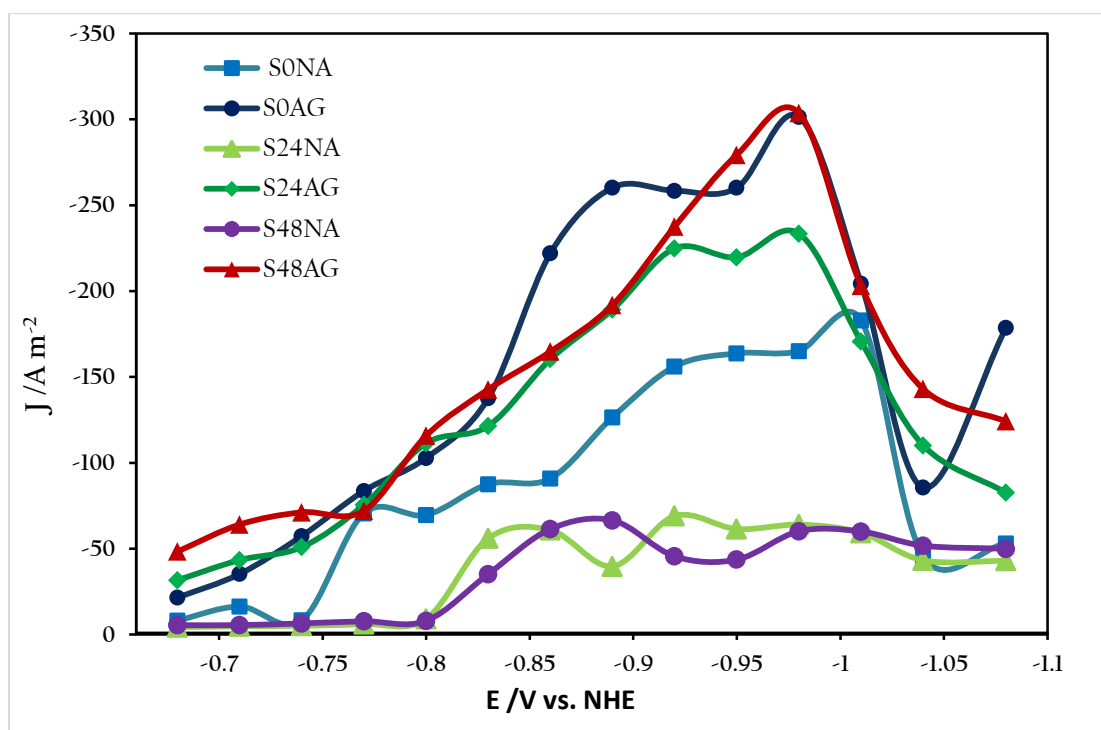


Figura 9a. Curvas J - E típicas construidas a partir de los cronoamperogramas para las diferentes soluciones utilizadas a tiempos de 60 s. El electrodo fue sin rotar y rotando a 500 rpm. Composición de las soluciones: 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 . **S0NA**: Sin sacarina, sin rotar el electrodo, **S0AG**: Sin sacarina, rotando el electrodo, **S24NA**: 24 mM sacarina, sin rotar el electrodo, **S24AG**: 24 mM sacarina, rotando el electrodo, **S48NA**: 48 mM sacarina, sin rotar el electrodo, **S48AG**: 48 mM sacarina, rotando el electrodo

Este comportamiento podría indicar una menor reducción del agua en el barrido catódico, siendo predominante la deposición metálica. Los baños en presencia de sacarina con rotación, muestran una respuesta similar a la obtenida sin sacarina, debido a que se observa un incremento en la corriente en un intervalo de -0.76 a -0.96 V(NHE), en ambos casos este incremento es notorio, podría ser debido a la reducción metálica y/o el agua adsorbida. Además, resulta muy difícil establecer si la sacarina se adsorbe sobre el acero debido a la rotación del electrodo y por lo mismo no se puede descartar la posible formación del oxi-hidróxido de níquel. Para la Figura 9b, el comportamiento de las soluciones es similar, con diferencia en las magnitudes de corriente que son poco menores. La similitud obtenida en estos gráficos, se debe a que difícilmente se pueden diferenciar otros procesos faradaicos que ocurren durante la deposición de Ni - Co.

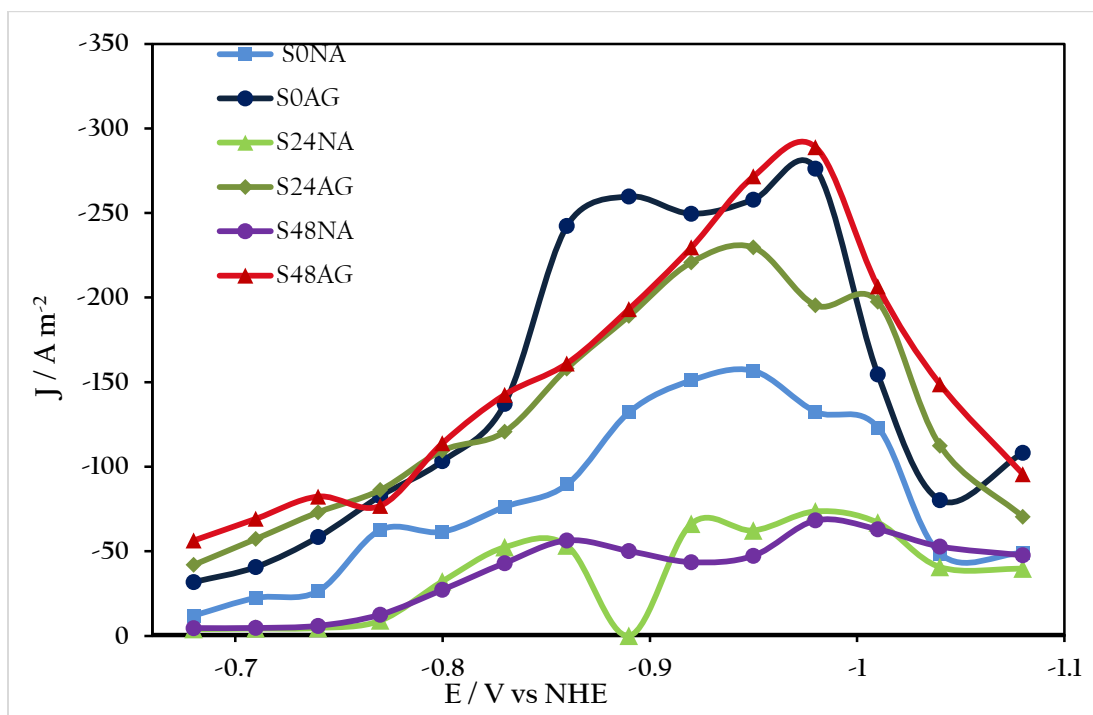


Figura 9b. Curvas J - E típicas construidas a partir de los cronoamperogramas para las diferentes soluciones utilizadas a tiempos de **120 s**. El electrodo fue sin rotar y rotando a 500 rpm. Composición de las soluciones: 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 . **S0NA**: Sin sacarina, sin rotar el electrodo, **S0AG**: Sin sacarina, rotando el electrodo, **S24NA**: 24 mM sacarina, sin rotar el electrodo, **S24AG**: 24 mM sacarina, rotando el electrodo, **S48NA**: 48 mM sacarina, sin rotar el electrodo, **S48AG**: 48 mM sacarina, rotando el electrodo.

6.3 Modelamiento del sistema a nivel microelectrólisis

En años recientes, el modelamiento ha ganado popularidad para abordar sistemas complejos, como resultados de progresos significativos en cómputo científico (hardware y software) y en los métodos numéricos usados para resolver los modelos matemáticos resultantes. Cuando se combina con resultados experimentales, es capaz de elucidar procesos localizados, física *in situ*, eventos de tiempo muy cortos, medición de variables y captura de fenómenos transitorios que no

pueden ser determinados experimentalmente por técnicas bien establecidas. Esto ha contribuido significativamente a entender el diseño y operación de procesos de electrodeposición.

Por consiguiente, en ésta sección se describe el desarrollo de un modelo transitorio que describa el proceso de formación de la aleación Ni - Co, en presencia de diferentes composiciones de sacarina; a los niveles de concentraciones metálicas empleados en el presente trabajo. La derivación del modelo se realiza para la técnica de voltamperometría lineal con un electrodo de disco rotatorio (RDE), debido a que es un método transitorio bien establecido para la caracterización de sistemas electroquímicos. No se hacen consideraciones hacia el paso controlante en el sistema, por lo que el modelo se plantea de forma general, para que pueda ser implementado en otros sistemas de deposición de aleaciones binarias. El depósito de la aleación Ni - Co ocurre a través del siguiente mecanismo de reacción. Tomando en consideración las reacciones de Ni y Co mostradas en las ecuaciones 13 a 17 (Ver Sección Antecedentes). Estas rutas involucran la formación de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo (reacciones 20 y 21):



Junto con la formación de la aleación, se sabe que la evolución de hidrógeno involucra la generación de una especie adsorbida (i.e. H_{ads}), que se expresa como sigue: (15; 48; 49)



H_{ads} puede bloquear sitios activos sobre la superficie del electrodo que de otra forma pueden ser ocupados por $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$, $\text{Co(I)}_{\text{ads}}$. Dada la importancia de la competición entre las diferentes especies adsorbidas, esta interacción podría ser importante y, por lo tanto, sus efectos deben ser considerados. La reacción 24 tiende a incrementar el pH en la interfaz electrodo/solución y eventualmente llega a estar limitado por transferencia de masa, particularmente cuando esta

ocurre a altos sobrepotenciales [15; 21]. Estas condiciones conllevan a una tercera reacción catódica en la cual el agua se reduce por medio de la siguiente reacción (Reacción 26):



El papel de la reducción del agua durante el depósito de metales del grupo del hierro ha sido investigado en pocos estudios [50; 51] y se tiene la creencia de que son lo mismo. Sin embargo, se tiene evidencia experimental de las eficiencias de corriente para la deposición de aleaciones Ni - Co en diferentes electrolitos, que han mostrado que generalmente se presenta una curva con caídas en la eficiencia a bajo y alto sobrepotencial, asociadas con la reducción de H^+ y H_2O , respectivamente. La evidencia teórica de estas contribuciones también ha sido descrita en varios trabajos [15; 48; 49].

Por otra parte, en un estudio reciente se ha propuesto que la sacarina ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$) se adsorbe típicamente sobre superficies metálicas (Cu, acero inoxidable) alrededor de potenciales de -1 V vs SHE. [16]. Adicionalmente a esta idea, las evaluaciones de la cantidad y composición del metal depositado llevaron a proponer que el principal efecto de esta adsorción durante la deposición metálica es inhibir la reducción de H_2O a altos potenciales, facilitando así la deposición metálica y ampliando los intervalos de potencial y corriente donde se puede llevar a cabo la formación de la aleación de forma efectiva. Independientemente de la naturaleza del electrolito y la presencia de sacarina, el depósito se comporta típicamente de forma anómala. La presencia de sacarina tiende a inhibir el contenido de níquel, y a promover un mayor comportamiento anómalo. Sin embargo, esto solo evidencia la mayor cinética de deposición de los iones de Co(II) , más que una catálisis favorable de su deposición. La adsorción-desorción de sacarina se puede suponer que procede de la siguiente forma:



Como se describió anteriormente, se considera que las especies $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}_{\text{ads}}$ bloquean la formación de H_{ads} generado a partir de la reducción de agua, pero no tiene efectos sobre las especies que se generan de las reacciones 20, 21 y 24, $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$, $\text{Co(I)}_{\text{ads}}$ y H_{ads} , respectivamente. Con base en las evidencias experimentales descritas anteriormente, se detalla a continuación la derivación del modelo, considerando al inicio las contribuciones cinéticas, seguidas de los

desarrollos de fenómenos de transporte. Suponiendo comportamiento de adsorción tipo Langmuir para $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$ y $\text{Co(I)}_{\text{ads}}$, y despreciando la dirección inversa de las reacciones del electrodo, se pueden escribir las siguientes expresiones para la densidad de corriente j_{Ni} (Ec. 9) asociada con el depósito de níquel (reacciones 20 y 21):

$$j_{\text{Ni}} = -F(r_{1\text{Ni}} + r_{2\text{Ni}}) = -F \left[k_{01\text{Ni}} \exp\left(-\alpha_{\text{Ni1}} \frac{FE'}{RT}\right) C_{\text{Ni(II)}}^s (1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{Co}} - \theta_{\text{H}}) + k_{02\text{Ni}} \exp\left(-\alpha_{\text{Ni2}} \frac{FE'}{RT}\right) \theta_{\text{Ni}} \right] \quad (28)$$

Y respectivamente j_{Co} para la deposición de cobalto (reacciones 22 y 23):

$$j_{\text{Co}} = -F(r_{1\text{Co}} + r_{2\text{Co}}) = -F \left[k_{01\text{Co}} \exp\left(-\alpha_{\text{Co1}} \frac{FE'}{RT}\right) C_{\text{Co(II)}}^s (1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{Co}} - \theta_{\text{H}}) + k_{02\text{Co}} \exp\left(-\alpha_{\text{Co2}} \frac{FE'}{RT}\right) \theta_{\text{Co}} \right] \quad (29)$$

La densidad de corriente j_{HER} (Ec. 9) debido a las reducciones de H^+ (reacción 24) y agua (reacción 23), está dado por la siguiente expresión (también ignorando la dirección inversa de cada paso):

$$j_{\text{HER}} = -F(r_{1\text{H}} + r_{1\text{W}}) = -F \left(k_{01\text{H}} \exp\left(-\beta_{\text{H}} \frac{FE'}{RT}\right) C_{\text{H}}^s (1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{Co}} - \theta_{\text{H}}) - F \left(k_{01\text{W}} \exp\left(-\beta_{\text{W}} \frac{FE'}{RT}\right) \right) (1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{Co}} - \theta_{\text{H}} - \theta_{\text{S}}) \right) \quad (30)$$

Bajo las condiciones transitorias del modelo, los balances de materia para la formación de las especies $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$, $\text{Co(I)}_{\text{ads}}$, H_{ads} y $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}_{\text{ads}}$ sobre la superficie de los sitios activos son respectivamente:

$$\Gamma_{\text{Ni}} \frac{d\theta_{\text{Ni}}}{dt} = r_{1\text{Ni}} - r_{2\text{Ni}} \quad (31)$$

$$\Gamma_{\text{Co}} \frac{d\theta_{\text{Co}}}{dt} = r_{1\text{Co}} - r_{2\text{Co}} \quad (32)$$

$$\Gamma_{\text{H}} \frac{d\theta_{\text{H}}}{dt} = r_{1\text{H}} + r_{1\text{W}} - r_{2\text{H}} \quad (33)$$

$$\Gamma_s \frac{d\theta_s}{dt} = r_{is} - r_{-is} = k_{is} C_s^s (1 - \theta_s) - k_{-is} \theta_s \quad (34)$$

Donde $r_{2H} = 2k_{2H}\theta_H^2$ es la velocidad de combinación química de dos especies H_{ads} , descrito por la reacción 25; mientras que r_{is} y r_{-is} , son respectivamente las tasas de adsorción y desorción de la sacarina, expresados en la reacción 34. En las ecuaciones (28) – (31), $C_{Ni(II)}^s$, $C_{Co(II)}^s$, C_H^s y $C_{C_7H_5NO_3S_{ads}}^s$ representan las concentraciones superficiales de Ni(II), Co(II), H^+ y $C_7H_5NO_3S_{ads}$ respectivamente. Mientras θ_{Ni} , θ_{Co} , θ_H y θ_s describen respectivamente las fracciones de los electrodos cubiertas por las especies antes mencionadas. k_{01Ni} , k_{02Ni} , k_{01Co} , k_{02Co} , k_{01A} , k_{02A} , k_{01H} , k_{2H} , k_{01W} , k_{is} y k_{-is} son constantes de velocidad, y α_{Ni1} , α_{Ni2} , α_{Co1} , α_{Co2} , β_H y β_W son coeficientes de transferencia de carga para las reacciones (20)–(24) y (26). E' es el potencial del electrodo corregido de la resistencia óhmica del electrolito R_s :

$$E' = E - iR_s \quad (35)$$

Durante el barrido de potencial en la voltamperometría lineal, el potencial E se varía linealmente en función del tiempo a una velocidad de barrido conocida:

$$E = E_{OCP} - s_{rate} t \quad (36)$$

Donde E_{OCP} es el potencial de circuito abierto, y s_{rate} es la velocidad de barrido. La densidad de corriente faradaíca de los procesos electrolíticos está expresada por la siguiente ecuación:

$$j_f = j_{Ni} + j_{Co} + j_{HER} \quad (37)$$

La densidad de corriente total medida durante el experimento está compuesto de las componentes faradaícas y capacitivas:

$$j_T = j_f + j_c = j_f + C_{dl} \frac{dE'}{dt} \quad (38)$$

Donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa.

6.3.1 Desarrollo de las contribuciones de transporte

Se asumen las siguientes consideraciones durante el desglose de las ecuaciones de transporte, aplicables a un electrodo de trabajo de disco rotatorio:

- a) La distribución de la corriente es uniforme sobre el electrodo de trabajo; solamente se considera transporte en la dirección y , normal a la superficie del electrodo.
- b) Las propiedades de transporte son uniformes a través del sistema.
- c) La solución es incompresible e isotérmica a 298.15 K.
- d) Se supone un comportamiento bajo dilución ideal donde los coeficientes de actividad son iguales a 1.0.
- e) Las reacciones homogéneas son cinéticamente más rápidas en comparación con las reacciones electroquímicas.
- f) La adición de una concentración alta de electrolito soporte permite despreciar la influencia de la migración en el transporte.

La solución se encuentra separada por una región de capa límite de grosor δ , adyacente a la superficie del electrodo, y una región del seno de la solución con buen mezclado donde las concentraciones son uniformes. La región del seno se establece completamente a una distancia 3δ del electrodo [52; 53], donde δ se encuentra descrito por la siguiente ecuación:

$$\delta = 1.61 D_j^{1/3} \Omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (39)$$

D_j es el coeficiente de difusión de cualquier especie en el sistema sujeta a gradientes químicos, Ω es la velocidad rotacional del electrodo de trabajo y ν es la viscosidad cinemática de la solución. El balance de masa y momento transitorio para las diferentes especies solubles en el sistema se expresa como sigue:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i \quad (40)$$

El flux $N_i(y,t)$ unidimensional de las componentes difusivas y convectivas para cada especie i ($Ni(II)$, $Co(II)$, H^+ , $C_7H_5NO_3S$) puede ser expresado como:

$$N_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} + v_y C_i \quad (41)$$

Donde la componte de la velocidad del fluido v_y normal al RDE está dado por la siguiente serie de expansión de tres términos [52]:

$$v_y = -0.51023\Omega^{\frac{3}{2}}v^{-\frac{1}{2}}y^2 + 0.33334\Omega^2v^{-1}y^3 - 0.102667\Omega^{\frac{5}{2}}v^{-\frac{3}{2}}y^4 \quad (42)$$

Para resolver coherentemente el potencial eléctrico en la solución ϕ_s , se considera la condición de electroneutralidad junto con las ecuaciones de transporte. Esta condición establece que la carga es cero en cualquier parte del electrolito, que puede expresarse mediante la ecuación siguiente:

$$\sum z_i C_i = 0 \quad (43)$$

Donde z_i es la carga de cada especie i .

La concentración de cada especie i a la distancia $y = 3\delta$ se encuentra en el nivel del seno de la solución C_i^b a cualquier etapa del experimento, por ejemplo:

$$C_i(3\delta, t) = C_i^b \quad (44)$$

Donde C_i^b es la concentración del seno de la solución de la especie i . Las condiciones de frontera en la superficie del electrodo son expresadas de la siguiente forma:

$$D_{Ni(II)} \frac{\partial C_{Ni(II)}}{\partial y} \bigg|_{y=0} = r_{INi} \quad (45)$$

$$D_{Co(II)} \frac{\partial C_{Co(II)}}{\partial y} \bigg|_{y=0} = r_{ICo} \quad (46)$$

$$D_H \frac{\partial C_H}{\partial y} \bigg|_{y=0} = r_{IH} \quad (47)$$

$$D_{C_7H_5NO_3S} \frac{\partial C_{C_7H_5NO_3S}}{\partial y} \bigg|_{y=0} = r_{IS} - r_{-IS} \quad (48)$$

La concentración de cada especie se encuentra inicialmente uniforme en cualquier punto del seno de la solución, al nivel C_i^b ,

$$C_i(0, t) = C_i^b \quad (49)$$

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales, expresiones algebraicas, condiciones fronteras e iniciales dado por ecuaciones (28 a 48) se resolvieron empleando el método del elemento finito en el paquete comercial COMSOL Multiphysics™ 4.2a. Los parámetros del modelo se estimaron a través de ajustes del modelo a los datos experimentales de voltamperometría lineal colectados a diferentes concentraciones de sacarina, utilizando un algoritmo de búsqueda de simplex implementado en el “toolbox” de *MATLAB R2012b*.

La figura 10 muestra una comparación de los voltamperogramas lineales experimentales y ajustados (sentido de reducción) con el modelo descrito en las ecuaciones 28-49, obtenidos bajo las siguientes condiciones: solución de 0.4M de NiSO₄, 0.018 CoSO₄, 1 M NaSO₄ adicionando sacarina en concentraciones de 24mM y 48 mM. Los parámetros cinéticos obtenidos de tal procedimiento se describen en la Tabla II, y las constantes fueron obtenidas de la literatura [25]. Este rango de potencial se ha considerado debido a que únicamente involucra la formación de la aleación de Ni-Co y las reacciones parasitas, sin involucrar la formación masiva de un óxido o burbujas debido a la evolución de hidrógeno, las cuales no se han considerado en el modelo debido a su complejidad. Sin embargo, como se observa en esta figura, el modelo es capaz de explicar el incremento en la concentración de sacarina de 24 mM a 48 mM con el mismo grupo de parámetros cinéticos, representando un incremento en la densidad de corriente debido a la supresión de la reducción de agua (no reducción de H⁺) y el incremento en la tasa de reducción de las especies de Co(II) y Ni(II), a alto sobrepotencial. Los parámetros cinéticos para los segundos pasos de reducción de Ni(I) y Co(I) ($k_{01Ni} \approx 10^{-9} mol\ m^{-2}\ s^{-1}$, $\alpha_{Ni2} = 0.5$, $k_{02Co} \approx 10^{-10} mol\ m^{-2}\ s^{-1}$, $\alpha_{Co2} = 0.5$) no se reportan en la Tabla II, debido a que se encontró que sus valores numéricos no son sensibles en el modelo, por lo cual no pueden ser determinados con certeza. Esto pudiera resultar del hecho que el segundo paso de deposición de Ni y Co ocurre mucho más rápidamente que el primer paso (etapa controlante), por lo cual su influencia en la medición de la cinética global no puede ser determinado bajo las condiciones experimentales de este estudio, tal y como se ha reportado en la reducción mono-electrónica en dos etapas, de otros procesos electrolíticos [54; 55]. La comparación de los parámetros cinéticos (Tabla II) obtenidos

para el primer paso de reducción de Ni(II) y Co(II), revela que la constante de cobalto es aproximadamente tres órdenes de magnitud más alta que el valor del níquel, explicando en gran medida las diferencias en cinética que determinan el comportamiento anómalo de la aleación. De igual forma, una comparación de estos valores con k_{01H} denota la labilidad del proceso de reducción de H^+ en comparación con la deposición metálica, y su menor sobrepotencial. Su recombinación (H^0-H^0) para formar hidrógeno molecular (H_2) es un proceso bastante rápido descrito por el valor de k_{2H} . Sin embargo, la explicación más consistente del modelo es la supresión de la constante de velocidad de reducción del agua k_{0W} ($5.30 \times 10^{-16} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) por parte de la adsorción de sacarina ($4.29 \times 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$), lo cual queda demostrado con reportes en la literatura describiendo valores de k_{0W} de ($10^{-12} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) (56) y ($10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) [54; 55], en la deposición metálica de Ni y Co-Ni respectivamente en ausencia de sacarina.

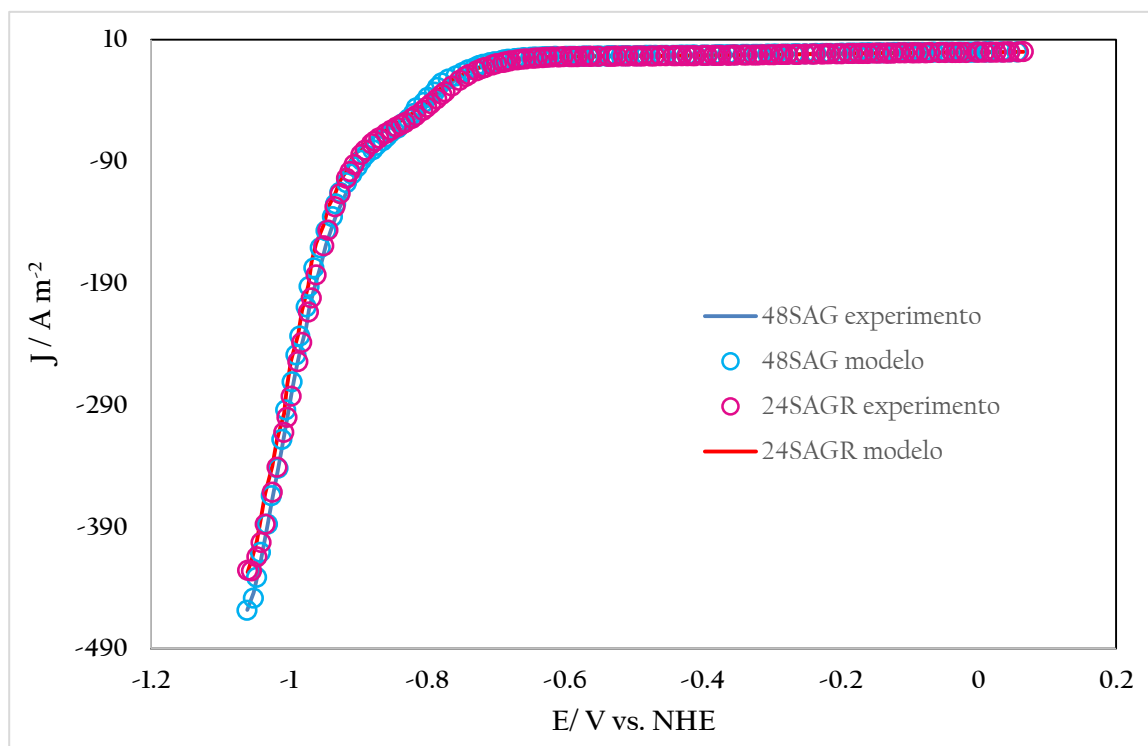


Figura 10 Voltamperogramas lineales experimentales y ajustados (sentido de reducción) con el modelo descrito en las ecuaciones 28-49, obtenidos en electrolitos conteniendo para la solución de 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 1 M NaSO_4 y diferentes concentraciones de sacarina (24mM y 48 mM). Velocidad de barrido 5 mV s^{-1} y velocidad de rotación de 500 rpm.

Tabla II Parámetros cinéticos obtenidos de los ajustes del modelo descrito en las ecuaciones 28-49, a los voltamperogramas lineales mostrados en la figura 10 a diferentes concentraciones de sacarina (24 y 48 mM).

Parámetro	Valor
k_{01Co}	$6.14 \times 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$
α_{01Co}	0.32
k_{01Ni}	$8.75 \times 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$
α_{01Ni}	0.34
k_{01H}	$1.24 \times 10^{-10} \text{ m s}^{-1}$
k_{2H}	$1.24 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
β_H	0.5
k_{0W}	$5.30 \times 10^{-16} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
β_W	0.5
k_{1S}	$4.29 \times 10^{-17} \text{ m s}^{-1}$
k_{-1S}	$3.84 \times 10^{-21} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$

6.4 Microelectrólisis para establecer variables en el reactor RCE

En esta sección se desarrollaron pruebas con condiciones similares a aquéllas descritas arriba, con la diferencia de que se aplicaron diferentes velocidades de rotación y se implementó otro aditivo para comparar contra resultados informados en la literatura [16]. Las soluciones se prepararon de acuerdo a la Tabla I (Experimentos del 3II al 6II), ajustando el pH a 3. Los experimentos se realizaron a presión y temperatura ambiente. Los resultados de las voltamperometrías lineales, las cuales se representan en las figuras siguientes, muestran el comportamiento electroquímico típico en función de las curvas de polarización del sistema Ni – Co, las cuales se expresan en términos de potencial y densidad de corriente. Cada uno de ellos fue realizado por triplicado para asegurar su reproducibilidad, de esta manera se exponen los más representativos en este estudio.

La Figura 11 muestra el comportamiento típico de una solución de electrolito soporte, 1 M Na_2SO_4 . Puede notarse de la figura la variación en la respuesta electroquímica del blanco cuando se aplican diferentes velocidades de rotación, en un intervalo de potencial de -0.36 a -1.56 V. Este estudio permite descartar cualquier comportamiento en las curvas de polarización en presencia de especies electroactivas de interés. Además, los cambios en el valor de la densidad de corriente en el intervalo de potencial entre -0.46 y -0.96 V, son debidos a la reducción de protones del medio. A medida que aumenta la velocidad de rotación, la generación de HER es evidente visualmente como descrita por la ecuación de Levich. Sin embargo, como la presencia de especies electroactivas es nula, la corriente de reducción es baja. A altos valores de potencial, -1.06 V, se observa la reducción de agua, la cual se incrementa conforme la rotación del electrodo es mayor.

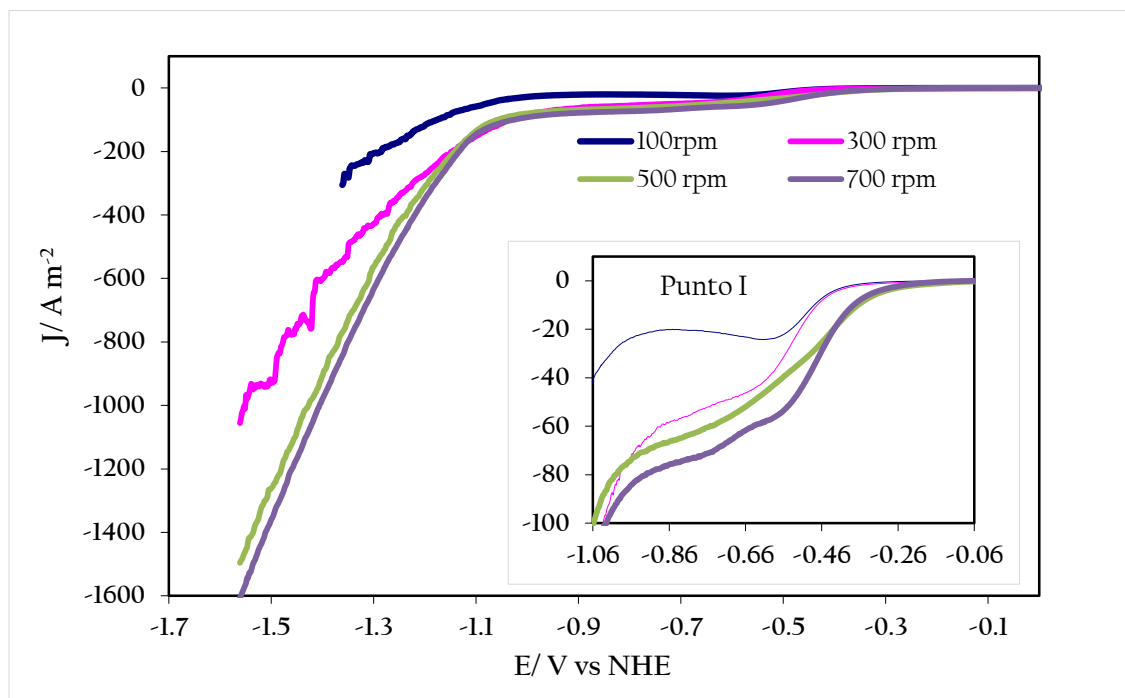


Figura 11. Curvas típicas de Polarización correspondientes a la solución 1M de Na_2SO_4 sin especies electroactivas, a distintas velocidades de rotación (rpm) y ajustando el pH a 3. Recuadro: Comportamiento electroquímico en zonas de bajo sobrepotencial.

De lo anterior, se llevó a cabo un estudio detallado de la solución con las especies de interés, Ni y Co, que se muestra en la Figura 12. La composición de la solución para esta figura es la siguiente: 0.4M de NiSO_4 , 0.018M de CoSO_4 , 0.5M de B(OH)_3 como buffer amortiguador del pH superficial, 1M de NaSO_4 como electrolito soporte y H_2SO_4 para ajustar el pH de la solución a 3. De la figura 11 se observa en el punto I, entre -0.36 y -0.66 V, la reducción de protones debida al pH de la solución. A medida que se incrementa la energía en el sistema, en el intervalo entre -0.66V y -1.06 V, la densidad de corriente aumenta, lo cual se puede asociar a la reducción de especies de Ni y Co presentes en la solución, como ha sido informado en la literatura [1]. El depósito formado se puede decir que es de Ni y Co, como resultado de sus valores de potencial estándar cercanos entre sí. Posterior a éste valor de potencial, -1.16 V, se presenta la reducción del medio. Se puede observar que la forma de las voltametrías a distintas velocidades de rotación es la misma, modificándose únicamente la densidad de corriente obtenida, siendo mayor a medida que aumenta la rotación; esto relacionado con el aumento en los procesos de convección forzada.

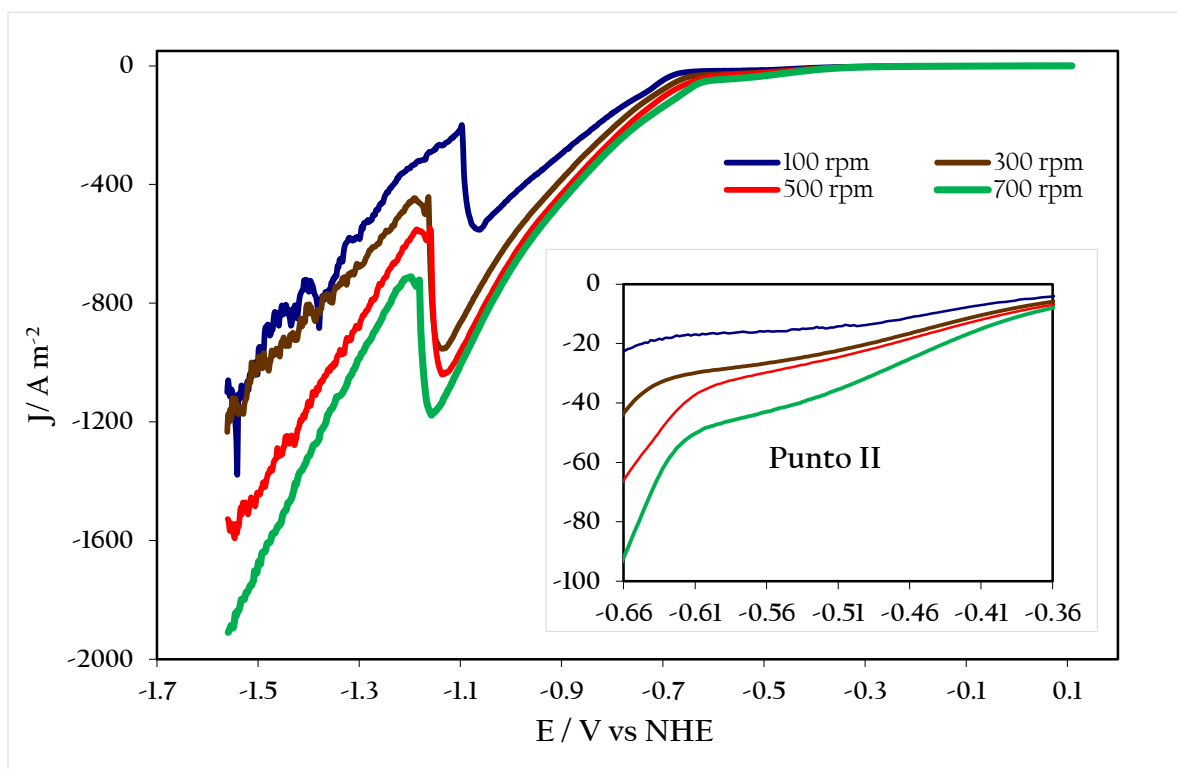


Figura 12. Curvas típicas de polarización para la solución 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 0.5M B(OH)_3 , 1M de NaSO_4 ajustando el pH igual a 3.

Los resultados previos sugieren una revisión detallada de la respuesta electroquímica, variando las velocidades de rotación, con el fin de obtener los valores de las corrientes límite de cada especie. En la Figura 13, se muestran los resultados de las soluciones con y sin especie electroactiva, donde se observa la presencia de la reacción parásita y el depósito de metales (Ni – Co). Los valores de corriente límite varían sustancialmente por lo que es complejo determinarlos gráficamente, por tal motivo, se calcularon las densidades de corriente límite utilizando la ecuación de Levich, obteniéndose los resultados contenidos en la Tabla II.

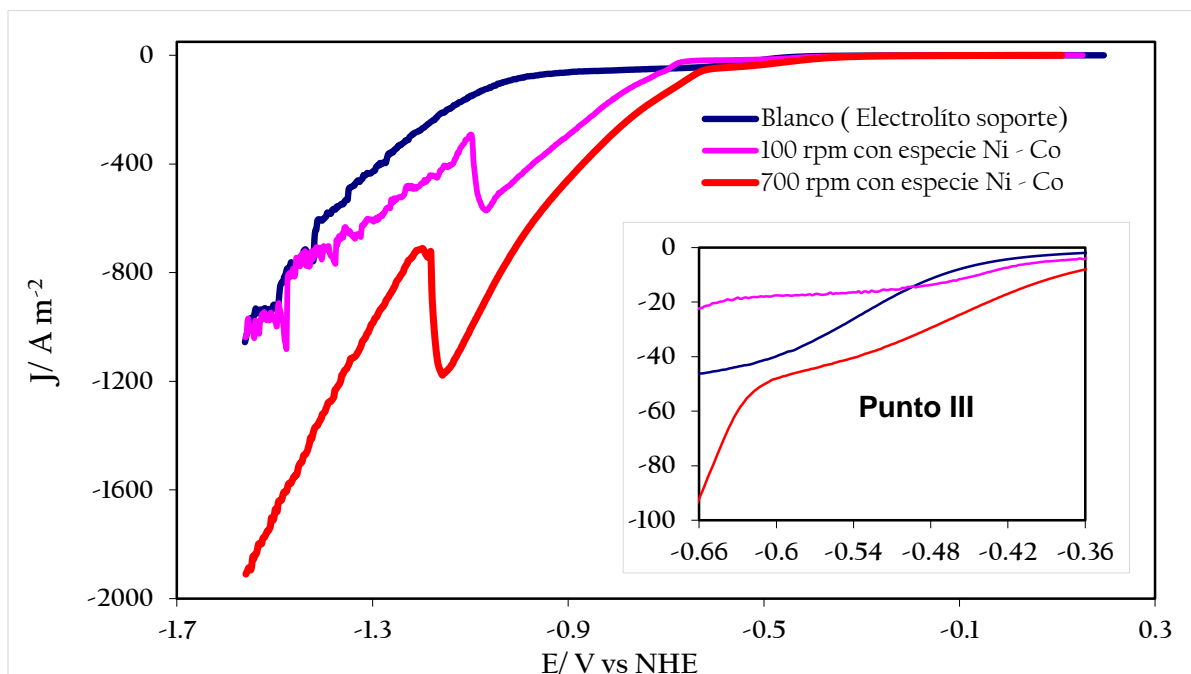


Figura 13. voltamperometria lineal, para la solución sin especie electroactiva a 100 rpm vs solución con 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 0.5M B(OH)_3 , 1M de NaSO_4 como electrolito soporte, con pH 3, a una velocidad de 100 y 700 rpm.

Tabla III. Valores teóricos de difusión y densidad de corriente calculada por medio de la ecuación de Levich.

Especie	$D/\text{cm}^2 \text{ s}$ [56]	$j_L/\text{A m}^{-2}$			
		100 rpm	300 rpm	500 rpm	700 rpm
Ni	6.61×10^{-6}	-175.15	-2035.42	-2627.71	-2627.71
Co	7.32×10^{-6}	-56.60	-98.04	-126.57	-126.57
H_2	9.31×10^{-5}	-17.14	-29.68	-38.32	-38.32

En esta tabla, se puede observar que los valores de densidad de corriente límite son mayores, conforme la rotación del electrodo aumenta; también es evidente que los valores calculados son

mayores para el Ni(II) (j_{Ni}), seguido por el Co(II) (j_{Co}) y finalmente los protones del medio (j_{H^+}). Esta última contribución en la densidad de corriente puede ser comparada de manera experimental, observándose que son similares; sin embargo, esta correlación no se puede realizar para j_{Ni} y j_{Co} , debido a que ambos metales se depositan concomitantemente, modificando la morfología del depósito, incrementando el área activa del electrodo y la deposición metálica; estos factores pueden afectar la densidad de corriente requerida y la eficiencia del RCE. De lo anterior, se calcularon las densidades de corriente por medio de la ecuación de Eisenberg [47], debido a que ésta considera la geometría de este reactor y fueron aplicadas para el RCE a 50 rpm y 100 rpm, como se muestra en la siguiente sección.

6.5 Macroelectrólisis

Estas pruebas consistieron en llevar a cabo experimentos de macroelectrólisis en un reactor electroquímico de cilindro rotatorio tipo batch de 0.5L de capacidad, utilizando las mismas soluciones de trabajo que en las voltamperometrías. Se prepararon soluciones con concentraciones de 0.4 M de $NiSO_4$, 0.018 M de $CoSO_4$, 1 M de $NaSO_4$; tomándose tres estudios distintos y utilizando dos aditivos: sacarina y ácido bórico de manera independiente, dado a que en la literatura se informa que la adición de un aditivo mejora las propiedades y beneficia la recuperación del metal. [57; 58]

La concentración utilizada para sacarina fue de 24 mM y 0.5M de ácido bórico; en cada uno de los experimentos se utilizaron parámetros similares con el fin de comparar el comportamiento que tienen estos aditivos al realizar la electrolisis como se muestra en la Tabla IV.

Tabla IV. Experimentos realizados en el RCE en función de la corriente límite calculada

RPM	Ac. Bórico 0.5M	Sacarina 24 mM
Corriente utilizada (A)		

100	1.4	0.862	1.4	0.862
50	-	0.862	-	-

En la Figura 14 se observa el depósito obtenido de la solución de Ni y Co, con ácido bórico agregado. Los experimentos se realizaron durante 4 horas, imponiendo los dos valores de corriente de acuerdo a la densidad de corriente límite calculada para el hidrógeno. Puede notarse de la figura, que en el caso de la corriente aplicada, por debajo de la límite para el hidrógeno, el cátodo presenta un depósito ligeramente ramificado, debido precisamente a la evolución de hidrógeno. El aumento de la corriente aplicada a la solución en cuestión, manifiesta un depósito irregular que se desprende fácilmente durante la operación del reactor debido a una mayor cantidad de la HER. El continuo desprendimiento del depósito puede provocar un corto debido al estrecho espacio entre el cátodo y los ánodos. Una de las ventajas de la adición de ácido bórico es mantener un pH constante (efecto amortiguador), como ha sido informado en la literatura [58] ; sin embargo, a pesar de esta condición la evolución de hidrógeno es notoria.



Figura 14. a) Cátodo después del experimento a 100 rpm y a 0.862 A de la solución con ácido bórico; b) Cátodo después del experimento a 100 rpm y a 1.400 A de la solución con ácido bórico

Los depósitos obtenidos fueron observados en un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 VP, con el fin de observar la morfología de la aleación obtenida; la Figura 15 contiene las

micrografías. Puede notarse de la figura (Figura 15 a), que a bajos valores de corriente, se observa en la micrografía pequeños huecos que son generados por la evolución de hidrógeno. Cuando la corriente aplicada es mayor, se notan rupturas en el depósito con mayor diámetro y espesor, lo cual se debe al HER, como se observó físicamente en el depósito durante la electrólisis, Figura 14b.

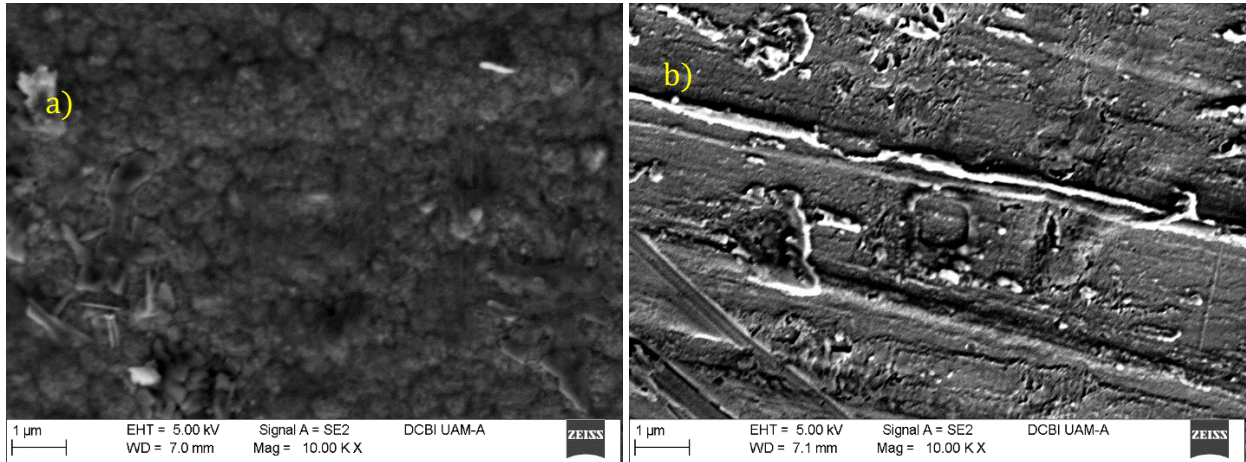


Figura 15. Micrografías de SEM del depósito de la aleación Ni-Co en medio de ácido bórico, obtenidos a las siguientes condiciones: a) 100 rpm y a 0.862 A y b) 100 rpm y a 1.4 A.

Una vez concluidos los experimentos con ácido bórico, se procedió a obtener los depósitos utilizando sacarina como aditivo, que como ha sido informado en la literatura [16], el aditivo se absorbe en la superficie y evita la evolución de hidrógeno, particularmente la reducción del agua. Esto permite una mejor reducción de los metales de interés. Durante la experimentación, se observaron capas pasivas en el cátodo, lo cual impidió la deposición metálica y sí se observó la formación de hidróxidos en la superficie que promovieron el aumento del potencial de celda. En la Figura 16 se puede apreciar la apariencia del cátodo cuando se formó la capa pasiva.

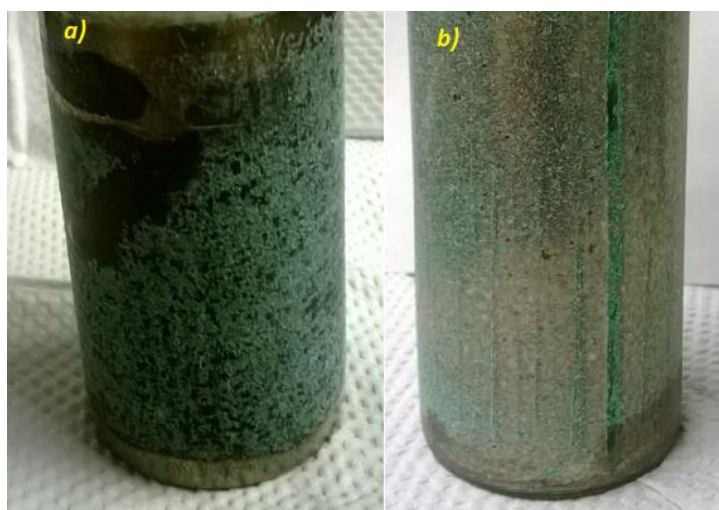


Figura 16. . a)Cátodo después del experimento a 100 rpm y a 862 mA de la solución con sacarina; b) Cátodo después del experimento a 100 rpm y a 1400 mA

Con el fin de visualizar los resultados obtenidos después de la microelectrólisis, se construyeron los gráficos de eficiencia de corriente y energía consumida respecto al Ni y Co depositados en el medio de sulfatos y ácido bórico. El gráfico de eficiencia de corriente se construyó a partir de la densidad de corriente del Ni (j_{Ni}) y Co (j_{Co}), en relación a la corriente impuesta, en función del tiempo de electrolisis y la concentración de cada uno de los metales en solución.

La Figura 17 muestra el comportamiento del Ni durante su recuperación, respecto a la eficiencia de corriente del proceso. Los gráficos mostrados variando la corriente impuesta y la rotación del electrodo, muestran un comportamiento similar, conforme el tiempo de electrolisis es mayor, disminuye la eficiencia y la remoción de Ni en solución. Esto significa que para las diferentes condiciones experimentales utilizadas, las mayores eficiencias se alcanzan para los primeros 10 y 15 minutos de electrolisis; sin embargo conforme el tiempo es mayor las eficiencias de corriente disminuyen hasta valores del 12 y 15 %.

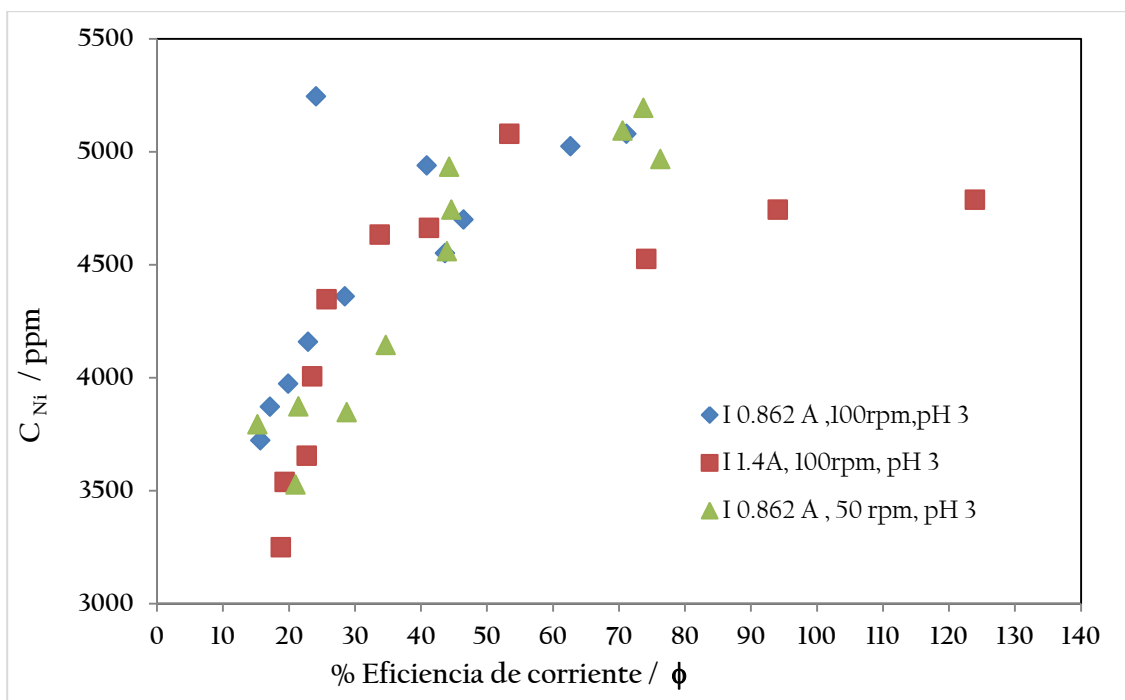


Figura 17 Curvas de eficiencia de corriente respecto al Ni, de la solución con 0.4M de $NiSO_4$, 0.018 $CoSO_4$, 0.5M $B(OH)_3$, 1M de $NaSO_4$ como electrolito soporte

Estos valores de eficiencia corresponden cuando la concentración de Ni disminuye, pero después de 6 horas de electrolisis, debido principalmente a la reacción HER, consumiendo hasta un 85% del total de la corriente empleada.

El porcentaje de Ni recuperado durante la electrolisis, respecto al consumo energético es mostrado en la Figura 18. Al igual que en la figura anterior, se puede observar para cada gráfico de derecha a izquierda, existe una disminución en el consumo energético conforme la electrolisis es mayor. Esto significa que la energía consumida para reducir el Ni alcanza sus máximos valores en el orden de 23 a 33 %, para tiempos de 10 a 15 minutos de electrolisis. Posteriormente, disminuye hasta alcanzar valores menores a 2 kW h m^{-3} , lo cual indica que el Ni recuperado es mínimo; como ya se mencionó, debido a la formación de HER en estos baños.

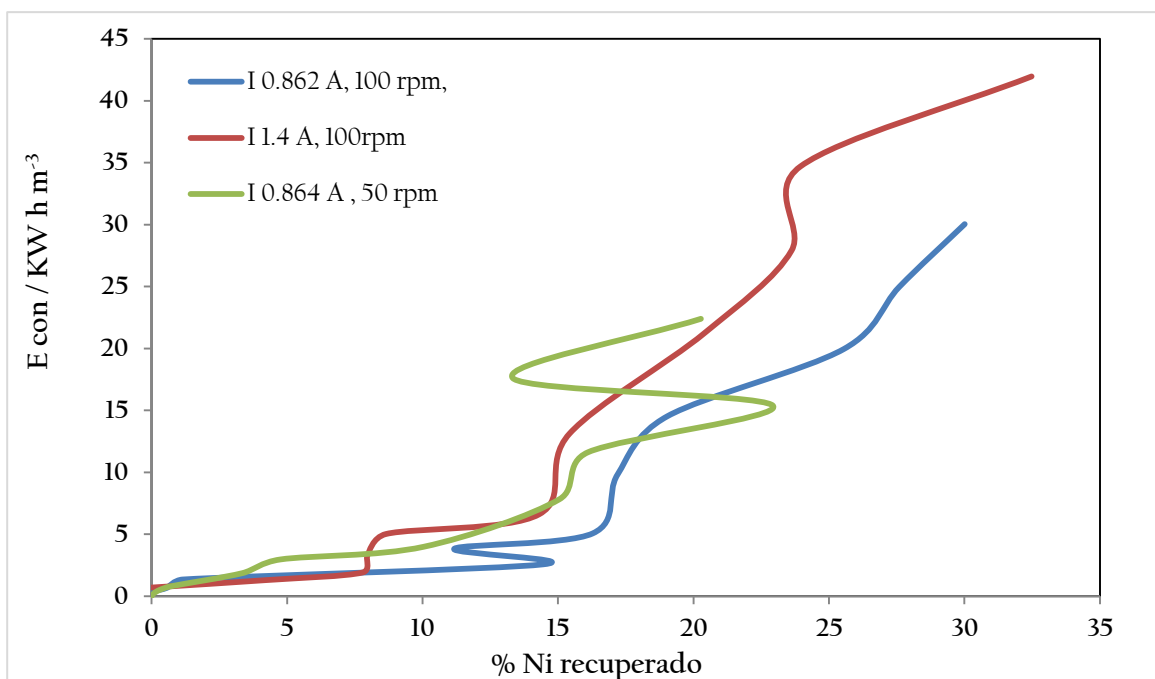


Figura 18 Curvas de consumo energético de corriente respecto al % Ni recuperado de la solución con 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 0.5M B(OH)_3 , 1M de NaSO_4 como electrolito soporte

La figura 19 muestra la recuperación de Ni (fracción) respecto al tiempo durante la realización de los experimentos en 360 min (6 h), se puede observar que antes de los 50 min se recupera cerca del 20% del total de la concentración, mientras que a tiempos mayores esta recuperación no es tan significativa, puesto que la recuperación máxima que se obtiene es del 40 % en un tiempo total de 360 min debido a la redisolución del metal.

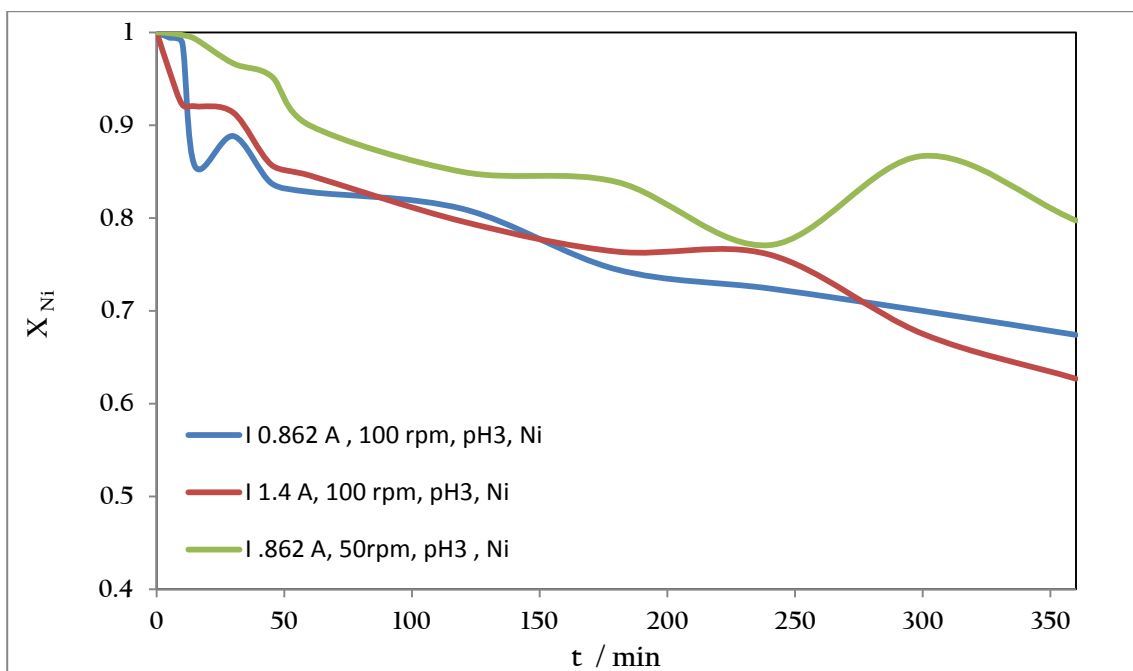


Figura 19 Curvas de recuperación de Ni respecto al tiempo, de la solución con 0.4M de NiSO_4 , 0.018 CoSO_4 , 0.5M B(OH)_3 , 1M de NaSO_4 como electrolito soporte

En el caso del Co, los resultados son muy similares al Ni en cuanto a la eficiencia de corriente y el consumo energético, la deposición metálica disminuye conforme al tiempo de electrolisis. Sin embargo, se pudo observar que el Co contenido en el baño (226 ppm) disminuye a concentraciones menores a 30 ppm.

7. Conclusiones

El presente trabajo fue realizado en dos etapas principales; la microelectrólisis y macroelectrólisis para describir el proceso de reducción de Ni y Co, a partir de soluciones sintéticas que simulaban los valores de concentración de los licores provenientes de la lixiviación de baterías secundarias Ni-Cd. Los resultados que se obtuvieron aplicando la voltamperometría lineal (primera etapa) permitieron establecer los procesos de deposición de Ni y Co, adicional a la reducción de los H^+ y H_2O a bajos y altos sobrepotenciales, respectivamente, que disminuyen la eficiencia en la deposición metálica. En las pruebas a nivel microelectrólisis, se adicionó sacarina como agente complejante en dos concentraciones de manera independiente, demostrando que la adición de este aditivo orgánico beneficia el sistema, a través de la disminución de la contribución de la HER a alto sobrepotencial, y permite una mejor deposición de la aleación. Estos resultados fueron modelados a través de ecuaciones matemáticas, considerando aspectos cinéticos de las reacciones electroquímicas y de transporte. De estos resultados se evaluaron parámetros cinéticos de Ni y Co, así como del proceso de adsorción/desorción de sacarina sobre el electrodo, demostrando que la constante de velocidad de reducción del Co es 3 órdenes mayor a la de níquel ($k_{Co}=6.14 \times 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$ vs $k_{Ni}=8.75 \times 10^{-16} \text{ m s}^{-1}$). Este resultado es congruente con el comportamiento anómalo en la deposición de Co, respecto al níquel, lo cual es parte importante de la formación de la aleación Ni-Co. Los resultados obtenidos en el modelo permiten establecer que los valores de los parámetros cinéticos asociados con la reducción de Ni(II) a Ni (I) y Co (II) a Co (I)). En cuanto a los resultados cronoamperométricos, estos permitieron sugerir los valores de potencial a los cuales se reducen los protones y se lleva a cabo la deposición Ni-Co (-0.74 V a -0.84 V vs NHE), así como la reducción de agua.

Una vez finalizada la parte de microelectrólisis, se trabajó en el RCE con los parámetros obtenidos, con la misma concentración que en el estudio anterior así como la adición de $B(OH)_3$ o 24 mM de sacarina, de manera independiente y manejando la densidad de corriente límite para una velocidad de rotación de 50rpm y 100 rpm, durante un tiempo de 6 h de residencia. El uso del $B(OH)_3$ en el RCE mejoró el depósito y disminuyó la HER; sin embargo, mientras se recuperaba la aleación, también provocó un aumento en el área de deposición y, por ende la reacción parasita: Se observó en este proceso la formación de dendritas y un corto circuito por el contacto que se generaba entre el cátodo y los ánodos, aun en presencia del aditivo. La mayor

eficiencia de recuperación se obtuvo durante la primera hora; mientras que a tiempos de residencia mayores, la eficiencia de corriente disminuye. Los resultados obtenidos fueron poco satisfactorios, debido al desprendimiento del depósito por la formación de la HER.

El uso de la sacarina como aditivo en el RCE, fomenta la pasivación en el electrodo concéntrico formando un hidróxido, el cual impidió la deposición del metal, esto puede atribuirse a que el área de contacto sea mayor en comparación a la microelectrólisis; además, del tiempo de residencia, pues en las pruebas de macroelectrólisis, el experimento se mantuvo por un tiempo de 6 horas, en comparación a la microelectrólisis que no pasaron los 2 min. Es por esta razón que se sugiere la modificación del diseño del reactor para los valores de concentración de Ni – Co, de esta índole. Finalmente, es necesario modificar la experimentación, ya sea disminuyendo la concentración de Ni y Co inicial, ó bien, calcular los tiempos de residencia del reactor para soluciones concentradas, que puedan ser depositadas en el cátodo sin tener problema por acumulación de depósito.

8. Bibliografía

1. **Altamirano G., L.** Estudio cinético de la deposición de níquel en sulfatos utilizando la técnica de voltamperometría lineal. *Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias e Ingeniería de materiales*. México: UAM, 2010.
2. **Gavilán G.,A.;Rojas B.,L.;Barrera C.,J.** *Las pilas en México: Un diagnostico Ambiental*. SEMARNAT. México : s.n., 2007. págs. 1-32.
3. **Catotti, A., J.; Dinkler, L., R.; Evjen, J., M.; Hodgman, J., S.; Lehnen, R., J.** *Nickel-Cadmium Battery: Application engineering handbook*. second edition. Florida, Gainesville : General Electric, 1975.
4. *Tratamiento de baterías de Níquel-Cadmio por lixiviación con ácido cítrico para la obtención de Níquel, Cadmio, y Cobalto.* **Alonso G., A. R.; Luna S., R., M.; Solórzano, R., J.; Mancilla, G.** Hermosillo, Sonora : s.n., 2013.
5. **Reguera P., I.** Obtención y caracterización de ferritas base Ni a partir de pilas secundarias Ni/HM gastadas mediante precipitación y calcinación. *Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica*. México : IPN, 2011.
6. **Aifantis E., K., Hackney A., S. y Vasant K., R.** *High Energy Density Lithium Batteries*. Weinheim : Wiley-VCH, 2010.
7. *New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni.Cd batteries by solvent extraction.* **C.A. Nogueira; f. Delmas.** 1699, Portugal : ELSEVIER, 1999.
8. **Eagland K., D.,G., y otros, y otros.** *Hydrometallurgical process for the recovery of nickel and cobalt values from a sulfidic flotation concentrate.* *US6428604 B1* 18 de Sep de 2000. Concesión.
9. **Hernández, G. A.,.** Recuperación de metales contenidos en baterías secundarias de desecho en distintos medios ácidos. *Proyecto Terminal de Ingeniería Química*. México D.F. : UAM-A, 2008. pág. 70.

10. Oropeza G., M.,T., Ponce de León A., C.,A. y González M., I. *Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos*. México : Universidad Autónoma Metropolitana, 2000.
11. Bockris J., O'M. y Reddy A., K.,N. *Electroquímica moderna*. España : REVERTÉ, 1980. Vol. 2.
12. *Tratamiento hidrometalúrgico de los polvos de las disoluciones de lixiviación*. Alguacil F., J.; Magne L.,; Navarro, P.; Simpson J. Madrid : s.n., 1996, Revista de Metalurgia.
13. *Scale-up of rotating electrode electrochemical reactor for Cu(II) recovery: Experimental and simulation study in turbulence regimen*. Almazán R., F.,J.; Caballero V., F.; Cruz D., M.,R.; Rivero E., P.; González I. 77, Mexico : Elsevier, 2012, Electrochimica Acta, págs. 262-271.
14. *Study of Nickel-Cobalt alloy electrodeposition from a Sulfamate Electrolyte with Different Anion Additives*. D., Golodnitsky;N., V.,Gudin; G., A., Volyanuk. 11, Israel : The Electrochemical Society, 2000, Journal of the Electrochemical Society , Vol. 147.
15. *Co-Ni alloy electrodeposition under different conditions of pH, current and composition*. J.,Vazquez-Arenas;L.,Altamirano-García;T.,Treeratanaphitak;M.,Pritzker;R.,Luna-Sánchez;R.,Cabrera-Sierra. 65, s.l. : Elsevier , 2012, Electrochemical acta.
16. *Effects of saccharin and anions (SO₄²⁻, Cl⁻) on the electrodeposition of Co-Ni alloys*. Altamirano-Garcia L, Vazquez-Arenas J, Pritzker M, Luna-Sánchez RM, Cabrera-Sierra R. 423-433, s.l. : J Solid State Electrochem, 2015, Vol. 19.
17. *A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode*Electrochemical Science and Technology. Hessami S.; Tobias C.,W. 1989, Journal of the Electrochemical, Vol. 136, págs. 3611-3616.
18. *Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths*. Sasaki K.,Y.; Talbot J.B. 2000, Journal of the Electrochemical, Vol. 147, págs. 187-197.
19. *Electrodeposition of Thin Films of Nickel-Iron: II*. Grande W., C.; Talbot J., B. [ed.] 675-681. 1993, Journal of the Electrochemical, Vol. 140.

20. *Electrodeposition of Corrosion-Resistant Ni-Zn Alloy: I*. Lin Y.,P.; Selman R., J. 1993, Journal of the Electrochemical, Vol. 140, págs. 1299-1303.
21. *Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys*. M., Matlosz. 1993, Journal of the Electrochemical, Vol. 140, págs. 2272-2279.
22. *Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: II*. Zech N.; Podlaha E.,J.; Landolt D. 1999, Journal of the Electrochemical, Vol. 146, págs. 2892-2900.
23. *Study of Nickel-Cobalt Alloy Electrodeposition from a Sulfamate Electrolyte with Different Anion Additives*. Golodnitsky D.; Gudin N., V; Volyanuk G.,A. 2000, Journal of the Electrochemical, Vol. 147, págs. 4156-4163.
24. *Co-Ni alloy electrodeposition under different conditions of pH, current and composition*. Vazquez-Arenas J.; Altamirano-García L.; Treeratanaphitak T.; Pritzker M.; Luna-Sanchez R.; Cabrera-Sierra R. 2012, Electrochimica Acta, Vol. 65, págs. 234-243.
25. *Steady-state model for anomalous Co-Ni electrodeposition in sulfate solutions*. Vazquez-Arenas J.; Pritzker M. 2012, Electrochimica Acta, Vol. 66, págs. 139-150.
26. *Effect of electrolyte and agitation on the anomalous behavior and morphology of electrodeposited Co-Ni alloys*. Vazquez-Arenas J.; Pritzker M. 2013, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 17, págs. 419-433.
27. *Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes*. Epelboin I, Josselin M, Wiart R. s.l. : J. Electroanal Chem, 1981, Vol. 119. 61-71.
28. *Experimental and modeling study of nickel electrodeposition including H⁺ and water reduction and homogeneous reactions*. Vazquez-Arenas J, Altamirano-Garcia L, Pritzker M, Luna-Sánchez R, Cabrera-Sierra R. s.l. : J Electrochem Soc, 2011, Vol. 158. D33-D41.
29. *Select problems in the continuous electrodeposition of Ni-Fe alloys*. Bielinski J, Przyluski J. 53-64, s.l. : Sirf Technol, 2002, Vol. 9.

30. *Effects of the structure of organic additives in the electrochemical preparation and characterization of Co Fe film.* **Lallemand F, Ricq L, Bercot P, Pagetti J.** 4149-4156, s.l. : Electrochim Acta, 2002, Vol. 47.
31. *Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe-36 wt.% Ni alloy.* **Kim SH, Sohn HJ, joo YC, Kim YW, Lee HY, Kang T.** 43-48, s.l. : Surf Coat Technol, 2005, Vol. 199.
32. *The influence of electrolysis parameters on the composition and morphology of Co-Ni alloys.* **Burzynska L, Rudnik E.** 133-149, s.l. : Hydrometallurgy, 2000, Vol. 54.
33. *Organic additives in the electrochemical preparation of soft magnetic CoNiFe films.* **Tabakovic I, Riemer S, Inturi V, Iallen P, Thayer A.** 219-226, s.l. : J Electrochem Soc, 2000, Vol. 147.
34. *Microstructural origins of saccharin-induced stress reduction in electrodeposited Ni.* **Bhandari A, Hearne SJ, Sheldon BW, Soni SK.** D279-D282, s.l. : J Electrochem Soc, 2009, Vol. 156.
35. **Pletcher D.** *Industrial Electrochemistry.* First edition. London : Chapman and Hall, 1982.
36. **Pickett D., J.** *Electrochemical Reactor Desing.* second. New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
37. *Evaluation and improvement of dynamic optimality in electrochemical reactors.* **Vijayesekaran, B. y Ahmed, B. C.** 51, 2005, Electrochemical acta Elsevier, págs. 200-207.
38. *A kinectic model to describe the nickel electro-recovery from industrial plating effluents variable electrolyte conductivity.* **J.R,Hernández-Tapia; J.Vazquez-Arenas;I. González.** s.l. : Elsevier, 2013, Electrochemica Acta.
39. *Silver recovery from an effluent generated by plating industry using a rotatingcylinder electrode (RCE).* **Arredondo, L.,J.;Rivera F.,F.:Nava L.,J.** Guanajuato, : Electrochemical Acta, 2014, ELSEVIER, Vol. 147, págs. 337-342.

40. *Copper removal from an effluent generated by a plastics chromium-plating industry using a cylinder electrode (RCE) REACTOR.* **Rivera F., F.; González I.; Nava J., L.** México D.F. : Taylor & Francis, 2008, Environmental Technology, Vol. 29, págs. 817-825.

41. *Mass transfer modeling and simulation at a rotating cylinder electrode (RCE) reactor under turbulent flow for copper recovery.* **Rivero E., P.; P., Granados; Rivera F., F.; M., Cruz; I., González.** 65, s.l. : Elsevier, 2010, Chemical Engineering Science, págs. 3042-3049.

42. *The performance of a 500 amp rotating cylinder electrode reactor .Part 3:Methods for the determination of mass transport data and the choice of reactor model .* **Walsh F., C.** 33, Amsterdam : Elsevier Science Publishers, 1993, Hydrometallurgy, págs. 367-385.

43. *Effects of saccharin and anions (SO₄²⁻, Cl⁻) on the electrodeposition of Co-Ni alloys.* **Liliana Altamirano Garcia, Jorge Vazquez-Arenas, Mark Pritzker, Rosa Luna-Sánchez, Román Cabrera-Sierra.** 2, s.l. : Journal of Solid State Electrochemistry, 2015, Vol. 19.

44. *Effect of electrolyte and agitation on the anomalous behavior and morphology of electrodeposited Co-Ni alloys .* **Vázquez A., J. y M., Pritzker.** 2, 2013, Journal of Solid State Electrochemistry, Vol. 17, págs. 419-433.

45. *Transient and steady-state model of cobalt deposition in borate-sulfate solutions.* **Vázquez A., J. y Pritzker M., D.** 55, s.l. : Elsevier, 2010, Electrochemical Acta.

46. *Strategies for the determination of the convective-diffusion limiting current from steady state linear sweep voltammetry.* **C., Ponce-de-Leon; C., T., J., Low; G., Kear; F., C., Walsh.** 1007, Highfield, Southampton : Springer Science Business Media, 2007, J. Appl Electrochem.

47. *Application of the Rotating Cylinder Hull Cell to the measurement of throwing power and the monitoring of copper plating bath.* **Madore, C.; D., Landolt; C., Habenpflug; J., A., Hermann.** 119, Lausanne : s.n., 1995.

48. *The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes.* **Zech, N, Landolt D.** 2000, Electrochimica Acta, Vol. 45, págs. 3461-3671.

49. *Steady-state model for anomalous Co-Ni electrodeposition in sulfate solutions.* **Vazquez-Arenas J, Pritzker M.** 2012, *Electrochim Acta*, Vol. 66, págs. 139-150.
50. *Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel.* **Yin kM, Lin BT.** 205-210, s.l. : Surf and Coat Tech, 1996, Vol. 78.
51. *Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating.* **Wua Y, Chang D, Kim D, Kwon SC.** 259-264, s.l. : Surf and Coat Techn, 2003, Vol. 173.
52. **VG, Levich.** *Physicochemical Hydrodynamics.* New York : Prentice_Hall, 1962.
53. **D, Pletcher.** *A first course in electrode Processes. The electrochemical consultancy.* New york : s.n., 1991.
54. *EIS Study of Nickel Deposition in Borate-Sulfate Solutions.* **Vazquez-Arenas J.; Pritzker M.** 5, 2010, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 157, págs. 283-294.
55. *Experimental and modeling analysis of the formation of cuprous intermediate species formed during the cooper deposition on a totating disk electrode.* **Vazquez-Arenas J.; Pritzker M.** 10, 2010, *Electrochemica Acta*, Vol. 55, págs. 3550-3559.
56. *Experimental and modeling study of nickel electrodeposition including H and water reduction and homogeneous reactions.* **J., Vázquez-Arenas;L,Altamirano-García;M.,Pritzker;R.,Luna-Sánchez;R.,Cabrera-Sierra.** s.l.: *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, Vol. 158. D33.
57. *Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni-Co nanocrystalline coatings.* **Sh.,Hassani; K, Raeissi;M. A., Golozar.** 38, s.l. : Springer, 2008, *J Appl Electrochem*, págs. 689-694.
58. *Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath.* **Y.,Tsuru;M., Nomura;F.,R.,Foulkes.** Netherlands : Kluwer Academic Publishers , 2002, *Journal of Applied Electrochemistry* , Vol. 32, págs. 629-634.

59. *Influence of oxygen reduction and hydrogen evolution in the gold and silver direct electrodeposition process from thiourea solutions in a filter press type reactor.* **M.,E.,Poisot;A., R.,Alonso;I.,González.** 129, s.l. : Elsevier, 2012, Hydrometallurgy.
60. **Koryta , J.; Dvorák, J.; Kavan, L.;** *Principles of electrochemistry.* Surrey : JOHN WILEY & SONS, 1993.
61. **Pingarrón , J.,C.; Sánc ez P.,B.** *Química Electroanalítica, Fundamentos y Aplicaciones.* Vallehermoso : Síntesis , S.A., 1999. Vol. Química Básica.
62. *SERS Examination of Saccharin Adsorption on Ni Electrodes .* **Hancheol Kwon; Andrew A., Gewirth.** 11, Illinois : ECS, 2007, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 154, págs. 577-584.
63. **Rodríguez S., L.,G. y Rodríguez C., M.,A.** Implementación de un reactor electrolítico con electrodo de cilindro rotatorio para la remoción de Cu(II) en medio ácido. *Tesis de grado.* Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2010.
64. **Walsh, F.** *Un primer curso de ingeniería electroquímica.* España : Club Universitario, 2000.
65. *Galvanostatic Intermittent titration for phase- transformation electrodes.* **Zhu, Yujie y Wang, Chunsheg.** 114, 2010, American Chemical Society, págs. 2830-2841.
66. *R&D on metal hydride materials and Ni-MH batteries.* **Sakai, T.; Uehara, I; Ishikawa, H.,** 295, Osaka : Elsevier Science, 1999, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 293. 0925-8388.
67. *Steady-state model for anomalous Co-Ni electrodeposition in sulfate solutions.* **Vazquez-Arenas J, Pritzker M.** 139-150, s.l. : Electrochim Acta, 2012, Vol. 66.
68. **Levich, VG.** *Physicochemical Hydrodynamics.* New Jersey : Prentice-hall, Englewood Cliffs, 1962.

69. *Effects of saccharin and anions (SO_4^{2-} , Cl^-) on the electrodeposition of Co-Ni alloys.*
Altamirano-Garcia L.; Vazquez-Arenas J.; Pritzker M.; Luna-Sanchez R.; Cabrera-Sierra R.
México- Canadá : Springer, 2014, J Solid State Electrochem.

9. Apéndice

9.1. Voltamperometría de barrido triangular.

En esta técnica, el potencial es variado linealmente con el tiempo (ej. la señal aplicada es una rampa de voltaje) con velocidades de barrido en el intervalo de 0.001 a aproximadamente 1 V/s con electrodos convencionales, y generalmente se grafica la corriente en función del potencial, el cual es equivalente a la corriente contra el tiempo.

El barrido de potencial típicamente se inicia al valor de potencial de corriente nula (OCP por sus siglas en inglés), el cual está definido a la corriente cero del sistema. A valores muy cercanos de este valor, se experimentan corrientes capacitivas, las cuales comienzan a hacerse despreciables conforme el valor del potencial se hace más negativo o positivo al OCP. Si el potencial se hace más negativo, fluye una corriente faradaica en cierto instante, resultado de una transformación electroquímica en la superficie del electrodo; esto es, una determinada especie electroactiva se reduce y su concentración disminuye en la superficie, experimentando la reacción electroquímica, una dependencia de la transferencia de masa del seno de la solución a la interfase electrodo/solución. Si el electrodo no se rota o la solución permanece estancada, la concentración de la especie electroactiva cae a un valor de cero, la corriente disminuye consecuentemente debido a que no hay especie que pueda sostener la reacción, y generalmente se forma un pico en la gráfica del voltamperograma. Esto indica el control por transferencia de masa.

Por otra parte, si el barrido se inicia en dirección anódica, también fluye una corriente faradaica, pero de magnitud opuesta, experimentándose un proceso de oxidación de la especie electroactiva, y el control por transferencia de masa puede también influir en la reacción, siempre y cuando alguna especie tenga que ser transportada del seno de la solución.

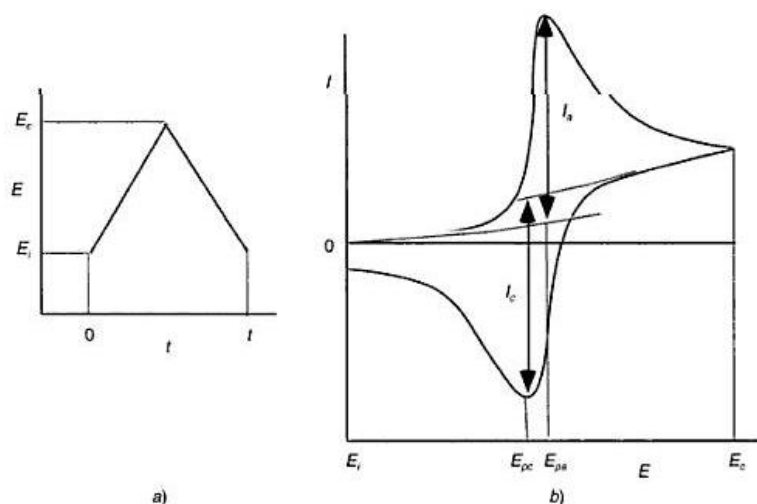


Figura 20. Voltamperometría cíclica. a) Barrido de potenciales; b) Voltamperograma

9.2. Cronoamperometría.

Es una técnica donde se impone un pulso de potencial constante sobre el electrodo de trabajo, y se grafica la corriente (ó densidad de corriente) en función del tiempo. En procesos de electrólisis, generalmente se emplea para estudiar condiciones energéticas fijas (potencial) determinadas en voltamperometría, donde se desea analizar cuantitativamente la velocidad de reacción del sistema. Tiempos muy cortos de esta técnica involucran procesos capacitivos, mientras que a tiempos largos se experimenta una dependencia de la transferencia de masa, que hace caer la corriente como en la técnica de voltamperometría.

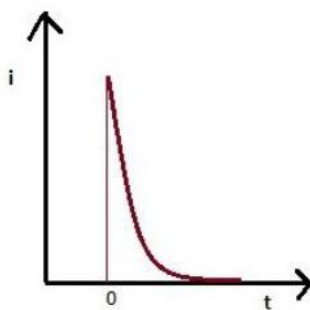


Figura 21 Respuesta Corriente vs Tiempo (Cronoamperograma)